

2018

№1

Вестник

*Всероссийского
научно-исследовательского
института жиров*



январь-июнь

ISBN 978-5-900709-64-2



9 785900 709642

ПОЛУГОДИЧНЫЙ НАУЧНО – ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

ВЕСТНИК ВСЕРОССИЙСКОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА ЖИРОВ

№1

январь-июнь

2018

Учрежден Государственным научным учреждением "Всероссийский научно-исследовательский институт жиров" Российской академии сельскохозяйственных наук

Издается с января 2001 г.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия
Свид. о регистр.
ПИ № 77-23728 от 20.03.2006 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР
Лисицын А.Н.

ЗАМ. ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА
Григорьева В.Н.
Санова Л.А.
Шебеко А.И.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ
Концевая Н.И.

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Бегунов А.А.	Марков В.Н.
Губанов А.В.	Рабинович Л.М.
Доморощенкова М.Л.	Рафальсон А.Б.
Константинова О.В.	Храброва Н.Н.
Лишаёва Л.Н.	

Ответственный за рекламу и подписку:
Санова Л.А.
Тел.: (812)572-14-84
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов статей

Адрес редакции:
191119, Санкт-Петербург,
ул. Черняховского, 10
телефон/факс: 712-01-13

Подписано в печать 18.06.2018 г.
Формат 84x1081/8. Уч.-изд. л. 6.

Усл. печ. л. 10. Тираж 300 экз. Заказ № 19.

Типография ВНИИЖиров, 191119,

Санкт-Петербург, ул. Черняховского, 10.

<http://www.vniifats.ru/>; [mail: vniig@vniig.org](mailto:vniig@vniig.org)

© "Вестник Всероссийского научно-исследовательского института" №1, 2018

ISSN 2303-9124

Содержание

Масличное сырье и растительные масла

5

Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Лишаёва Л.Н.

Перспективы развития масложировой отрасли

5

Марков В.Н., Лисицын А.Н.

К вопросу изучения структуры маслосодержащих семян, полупродуктов их переработки и о методах ее изучения

11

Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Марков В.Н.

Новейшие направления получения и переработки масложирового сырья в России. Сообщение 1. Роль капиллярно-пористой системы и локализации масла в клетке семени в технологиях переработки масличных семян

18

Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Марков В.Н.

Новейшие направления получения и переработки масложирового сырья в России. Сообщение 2. Климато-географические перспективы развития сырьевой базы масложирового сырья

23

Рафинация и гидрогенизация масел и жиров. Производство маргарина, спредов и майонезов

29

Волков С.М., Лисицына И.А., Федоров А.В., Поздеева Ю.А., Еловегина Е.А., Кирсанов Д.О., Легин А.В.

Исследование свойств водно-спиртовых эмульсий пищевых растительных масел с помощью мультисенсорной системы

29

Тарасова Л.И., Тагиева Т.Г., Завадская И.М., Доморощенкова М.Л.

Оценка функциональных свойств пищевых волокон

35

Тарасова Л.И., Тагиева Т.Г., Завадская И.М., Демьяненко Т.Ф.

Определение возможности использования пищевых волокон BIOCELL XL 90 для производства майонеза

39

Производство растительных жиров

43

Рабинович Л.М., Рыжова Р.Я.

Получение салатного масла и хлебопекарного жира с использованием переэтерификации хлопкового масла

43

Содержание

Мыла, моющие средства, смазки

46

Носовицкая Ф.П., Дроникова Т.В., Жицкова С.А., Игнатьева Н.В.

Разработка методики определения содержания свободной влаги в твердом мыле на натуральной жировой основе

46

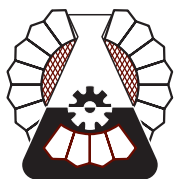
Метрология

48

Бегунов А.А., Фридман И.А., Шевцов Г.И.

Анализ нормативных документов по обеспечению единства измерений

48



Vestnik of the Alle – Russia Scientific Research

Institute of Fats

№1
2018

Contents

Oil bearing raw materials and vegetable oils 5

Lisitsyn A.N., Grigorjeva V.N., Lishajova L.N.
Perspectives of oil and fat industry development 5

Markov V.N., Lisitsyn A.N.
To the question of the research of oil containing seed structure,
semi-products of their processing and about the methods of their research 11

Lisitsyn A.N., Grigorjeva V.N., Markov V.N.
The newest directions in oil bearing raw material production and
processing in Russia. Report 1. Role of capillary-porous system and oil
localization in a seed cell in the technologies of oil seed processing 18

Lisitsyn A.N., Grigorjeva V.N., Markov V.N.
The newest directions in oil bearing raw material production and
processing in Russia. Report 2. Climate-geographical perspectives of
the development of oil and fat raw material base 23

Refining and hydrogenation of oils and fats. Production of margarine, spreads, mayonnaise 29

**Volkov S.M., Lisitsyna I.A., Fedorov A.V., Pozdeeva U.A.,
Elovegina E.A., Kirsanov D.O., Legin A.V.**
Research of the properties of water-alcohol emulsions of food
vegetable oils by means of multi-touch system 29

Tarasova L.I., Tagieva T.G., Zavadskaya I.M., Domoroshchenkova M.L.
Estimation of functional properties of food fiber 35

Tarasova L.I., Tagieva T.G., Zavadskaya I.M., Demyanenko T.F.
Determination of the possibility of application of food fiber
BIOCELL XL 90 for mayonnaise production 39

Vegetable oil production 43

Rabinovitch L.M., Rizhova R.Ya.
Production of salad oil and bakery fat using reesterification
of cotton seed oil 43

Contents

Soaps, detergents, lubricants

46

Nosovitskaja F.P., Dronikova T.V., Zhitskova S.A, Ignatjeva N.V.
Development of a method for determination of free moisture
content in hard soap on natural fat base

46

Microbiology

48

Begunov A.A., Fridman I.A., Shevtsov G.I.
Examination of regulatory documents on the assurance
of uniformity of measurements

48

Масличное сырье и растительные масла

УДК 665.11

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МАСЛОЖИРОВОЙ ОТРАСЛИ

Докт.техн.наук **А.Н.ЛИСИЦЫН**,
канд.техн.наук **В.Н.ГРИГОРЬЕВА**,
Л.Н.ЛИШАЕВА

ВНИИЖиров

Реферат

Статья посвящена перспективным преимуществам масложировой отрасли Российской Федерации в направлении выращивания масличных культур с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот и широким разнообразием состава триацилглицеринов.

Преимущества основаны на климатогеографической теории С.Л.Иванова о синтезе состава растительных масел в зависимости от географического расположения и климатических условий выращивания масличных культур.

Приведены способы извлечения масел, учитывающие капиллярно-пористую структуру семени и обеспечивающие их низкую окисленность и стабильность к окислению. Описаны перспективные направления развития масложировой отрасли – производство пищевых растительных белков и технических продуктов.

Ключевые слова: масличные культуры, рапс, подсолнечник, соя, горчица сарепская, пищевые растительные белки.

Abstract

Статья посвящена перспективным преимуществам масложировой отрасли Российской Федерации в направлении выращивания масличных культур с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот и широким разнообразием состава триацилглицеринов.

Преимущества основаны на климатогеографической теории С.Л.Иванова о синтезе состава растительных масел в зависимости от географического расположения и климатических условий выращивания масличных культур.

Приведены способы извлечения масел, учитывающие капиллярно-пористую структуру семени и обеспечивающие их низкую окисленность и стабильность к окислению. Описаны перспективные направления развития масложировой отрасли – производство пищевых растительных белков и технических продуктов.

печивающие их низкую окисленность и стабильность к окислению. Описаны перспективные направления развития масложировой отрасли – производство пищевых растительных белков и технических продуктов.

Key words: oilseeds, rapeseed, sunflower, soybean, mustard mustard, edible vegetable proteins.

Российская Федерация является крупным переработчиком масличных культур.

Ресурсы масличных семян в России сегодня составляют около 15 млн т (табл. 1).

На территории Российской Федерации уже сформировался определенный набор масличных культур, биологически более адаптированных к особенностям климатических условий, отличительной особенностью которых является синтез масел с высокой степенью ненасыщенности и более разнообразным составом триацилглицеринов, чем в культурах культивируемых в Западных и Южных странах.

Традиционными для России являются культуры подсолнечника, сои, рапса, рыжика, льна, из которых получают растительные масла богатые омега-3 и омега-6 полиненасыщенными жирными кислотами.

Многообразие возделываемых культур позволяет масложировому производству России создавать на основе получаемых масел, уникальные растительные масла-смеси с заданным составом жирных кислот, сбалансированном в соответствии с медико-биологическими требованиями к той или иной цели использования простым смешением или с применением различных технологических обработок смесей, например перэтерификацией, фракционированием, комбинированием различных обработок и др., рационально использовать отечественное сырье в рамках действия Доктрины пищевой безопасности.

Установленная проф.С.Л.Ивановым в середине прошлого столетия зависимость маслообразовательного процесса и степени ненасыщенности масел в масличных культурах от климатогеографических условий, подтверждает возможность России выращивать масличные культуры с различным вегетационным периодом и жирнокислотным составом, благодаря наличию обширных территорий, широкому диапазону климатогеографических зон и также потеплению климата. Это является преимуществом России перед другими производителями масличных культур с ограниченными климатическими зонами и территориями [1].

Динамика производства и ресурсов масличных культур в России

Показатели	Годы									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Семена и плоды масличных культур										
ВСЕГО (в весе после доработки)	8218	7037	8972	8186	7457	13 115	11 312	14 151	13 883	14 602
Семена подсолнечника	6743	5671	7350	6454	5345	9697	7993	10 554	9034	9762
Бобы соевые	805	650	746	944	1222	1756	1806	1636	2597	2845
Семена рапса	522	630	752	667	670	1056	1035	1393	1464	1125
Другие (лен, горчица, рыжик)	148	85	123	121	219	606	478	568	788	870
Импорт масличных семян	145,1	352	624	1065	1213	1113	890	1315	2014	2034
Ресурсы, всего	8363	7389	9596	9251	8670	14 228	12 276	15 466	15 897	16 636

Основной масличной культурой в Российской Федерации является подсолнечник, доля которого в структуре посевных площадей масличных культур составят около 70%. В целом биологические особенности подсолнечника и многолетняя эффективная селекция его на повышение адаптивности к различным климатическим условиям, в настоящее время позволяют его возделывать в большинстве регионов Российской Федерации.

Вторая по значимости и распространенности в Российской Федерации масличная культура – соя. 10–15 лет назад ее площади в России составляли 400–800 тыс. га, а валовые сборы не превышали 400–800 тыс. т/год.

Однако в последние годы объемы производства этой культуры практически удвоились. Соя является культурой двойного назначения – источником растительного масла и пищевого растительного белка, кормового шрота.

Она отличается повышенными требованиями к теплу и является высокочувствительным к длине дня (короткодневным) растением.

В настоящее время целенаправленной селекцией сои созданы холодоустойчивые сорта, способные прорасти уже при температуре 7°C и выдерживать на стадии всходов заморозки до температуры минус 5°C; сорта способны вызреть в районах от 52 до

58° северной широты, а также сорта обладающие повышенной засухоустойчивостью. Использование таких сортов сои позволило расширить ареал сои возделывания в России.

Значительное место в отечественном производстве масличных культур занимает возделывание рода капустных. Рапс, горчица сарептская, рыжик и сурепица выращиваются в промышленных масштабах в различных регионах России, включая земледельческие районы Западной и Восточной Сибири.

Предпринимаются попытки промышленного возделывания других культур капустных: горчицы белой, горчицы черной, крамбе абиссинской (синоним – катран абиссинский), редьки масличной и др.

Однако основной и третьей по значимости после подсолнечника и сои масличной культурой, возделываемой в России является рапс (яровой и озимый).

Обе вида рапса холодоустойчивы. Так, семена ярового рапса прорастают при температуре 1–3°C, а озимый начинает прорастать при температуре почвы – 0,1°C.

Холодоустойчивой культурой является также и горчица сарептская. Она сравнительно малотребовательна к типам почвы и способна произрастать на слегка солонцеватых почвах, имеет непродолжительный вегетационный период, засухоустойчива и поэтому основным ареалом ее возделывания яв-

ляется преимущественно Нижнее Поволжье, хотя может успешно произрастать и в более северных районах (в Ленинградской и Вологодской областях).

Рыжик относится к длиннодневным растениям, отличается коротким (65–86 дней) вегетационным периодом, нетребовательностью к почвам, холодоустойчивостью и может возделываться на значительной территории России, вплоть до Заполярья.

Большие перспективы среди масличных культур в Российской Федерации имеет лен масличный.

Особенностью льна является очень широкая адаптация к различным климатическим факторам. Ареал возделывания льна охватывает различные климатические зоны – от юга Индии, Эфиопии и Кении до Северного полярного круга в европейской части России. Способность масличного льна произрастать в различных эколого-климатических зонах определяется его высокой холодоустойчивостью и относительно коротким (80–90 дней) вегетационным периодом.

Лен по продуктивности уступает подсолнечнику, поэтому его экономически оправдано возделывать в северных и засушливых зонах юга России.

Таким образом, сырьевые ресурсы масложировой индустрии России обладают большим потенциалом роста. И основной задачей для развития сырьевой базы должно стать вовлечение в оборот земель не только временно неиспользуемых, но и северных территорий, что повысит ее конкурентоспособность за счет увеличения производства ненасыщенных масел, обогащенных незаменимыми полиненасыщенными ω -3 и ω -6 жирными кислотами.

Возможность расширения зон возделывания масличных культур за счет северных территорий облегчается, не только благодаря возможности возделывания холодоустойчивых культур, но продолжающимся процессам глобального потепления климата.

Селекционные работы, проводимые во ВНИИ масличных культур обеспечивают масложировую отрасль такими семенами России и тем самым дают ей возможность производить высококачественные масла, различные по степени ненасыщенности и жирнокислотному составу, стабильные при хранении, обогащенные антиоксидантами, устойчивые к окислению и отвечающие современным физиологическим требованиям к ним [2].

Переходя к технологиям извлечения и переработки масел необходимо прежде всего отметить, что при их разработке необходимо учитывать строение семян, их капиллярно-пористую структуру.

Фундаментальными исследованиями структуры масличных семян, проведенными во ВНИИЖиров, установлено, что они представляют собой биологические тела, являющиеся по природе коллоидами, а по структуре – капиллярно-пористыми [3].

Капиллярно-пористая структура семени закладывается генетически при формировании клеток, и раз-

вивается под влиянием внешних факторов в процессе роста и развития.

Различия капиллярно-пористой структуры масличных семян характеризуются размерами клеток, толщиной клеточных стенок, количеством и размерами липидсодержащих сферосом и белковых телец. Мембраны липидсодержащих сферосом защищают локализованное в них масло от воздействия на него кислорода, влаги и энзимов семени.

Капиллярно-пористая структура семян в зависимости от культуры имеет определенный набор пор, отличающихся размерами, формой, ориентацией и локализацией клеточных структур. Поры характеризуются различным радиусом, в зависимости от размеров которого их подразделяют на мезопоры (37–900 Å), макропоры (900–40 000 Å) и супермакропоры (выше 40 000 Å) (табл. 1).

Строение капиллярно-пористой системы определяет различие в содержании в ядре семени кислорода воздуха, распределения воды, и тем самым предопределяет необходимое технологическое воздействие на ядро при извлечении масла.

Поэтому с целью сохранения качества извлекаемого масла при современно переработке масличного сырья необходимо учитывать все выше перечисленные свойства капиллярно-пористой структуры семени.

Исследования показали, что в процессе различных технологических воздействий, как правило, происходит изменение капиллярно-пористой системы. Так, например, при измельчении, семян в результате наложения механического воздействия происходит уменьшение объемной плотности и площади пор, увеличение объема пор и общей пористости, при этом изменяется и распределение пор по размерам, содержание мелких (мезопор) и крупных (макропор) уменьшается, а содержание самых крупных пор (супермакропор) увеличивается (табл. 2).

Интенсивность гидротермических воздействий приводит к более неупорядоченному разрушению структуры и образованию различных мелких обломков структурных образований.

Мелкие частицы могут увеличиваться в объеме и прилипать к более крупным. Также могут увеличиваться в размерах и их габариты и превышать размеры транспортных пор (забивая их), по которым в дальнейшем будет двигаться масло (эффект капсулирования). Неоднородность по размерам и дислокации сферосом в тканях приводит к неодинаковости их механической прочности и разрушению в процессе подготовки и извлечения масла.

По нашим ориентировочным данным, при классической технологии до 40% сферосом остается неразрушенными при измельчении и влаготепловой обработке; это и лимитирует тот предел остаточной масличности, который имеет место при извлечении масла прессованием или экстракцией.

Таблица 2

Основные показатели пористой системы ядра масличных семян

Ядро	Объемная плотность, г/см ³	Объем пор, мм/г	Общая пористость, %	Площадь поверхности пор, м ² /г	Интервалы максимумов групп пор, Е
Подсолнечника сорта Передовик	1,019	87,954	8,969	9,957	37–1700; 2000–55000; 55000
Гибрида Солдор	1,052	72,725	7,655	7,855	37–900; 2000–100000
Сон	1,224	29,792	3,648	6,065	37–600; 600–4000
Клещевины	0,961	154,381	14,827	10,272	37–600; 7000–32000
Хлопчатника	1,155	78,269	9,046	7,376	37–720; 720–42000; 100000–
Кориандра	0,984	212,048	20,874	5,976	37–600; 1000–100000; 20000–

Таблица 3

Основные характеристики пористой системы ядра подсолнечника до и после механических воздействий

Основные характеристики пористой системы	Исходное ядро	Лепесток с вальцевого станка ВС-5 (необезжиренный)			Лепесток обезжиренный
		1 проход	2 проход	3 проход	3 проход
Объемная плотность, г/см	1,019	0,923	0,893	0,884	1,036
Площадь поверхности пор, м/г	9,957	8,273	5,188	7,043	7,464
Объем пор, мм Vt	87,954	170,069	159,522	204,237	458,367
Общая пористость	8,969	15,703	14,246	18,062	40,203
Массовая доля групп пор, %					
Мезопоры	43	20	16	12	7
Макропоры	33	7	7	1	55

Механические силы оказывают незначительный эффект на разрушение сферосом, так как силы скользят по ним. Масло из более крупных и менее прочных сферосом после их разрушения может быть втянуто силами капиллярного впитывания в мелкие сферосомы, а биомембрана восстановлена.

Основой создания новых технологий, в первую очередь, является использование сведений об отличиях строения капиллярно-пористой системы структуры семян различных видов масличных культур и общих закономерностей воздействия технологических факторов (вода, температура), позволяющих направленно воздействовать на капиллярно-порис-

тую систему структуры семян при извлечении масел [4].

Установлено, что количество кислорода, локализованного в порах и капиллярах, семени достаточно для того, чтобы уже в процессе измельчения при давлении порядка 260 г/см² даже самое качественное масло, находящееся в семени биозащищенном в сферосомах состоянии и, соответственно, в стадии иницирования может прореагировать с кислородом и процесс окисления перейдет в стадию неуправляемого линейного индукционного периода, для протекания которого достаточно присутствия только кислорода.

Современные технологии извлечения масла учитывают строение капиллярно-пористой структуры семян и осуществляются таким образом, чтобы перед его извлечением кислород в порах и капиллярах масла материала был замещен на инертный газ. Извлекаемое по такой технологии масло обладает высокой стабильностью к окислению, так как находящиеся в нем природные антиоксиданты блокируют свободные радикалы, имеющиеся в масле на стадии иницирования, а при отсутствии поступления кислорода их образование невозможно. В результате чего цепь окисления не развивается.

Удаление кислорода из структуры возможно либо извлечением масла прессованием грубоизмельченного маслосодержащего сырья при низких температурных воздействиях; либо замещением кислорода в порах и капиллярах материала на диоксид углерода предварительным прогревом семян перед извлечением масла.

Как показали исследования, при прогреве семян с влажностью 11% интенсифицируется их дыхание и объем пустот клеточной структуры, заполненных кислородом. В результате дыхания газовый состав клеточной структуры примерно на 60% замещается диоксидом углерода. В результате газовый состав клеточной структуры меняется, и окисление масла становится незначительным.

Этот эффект наглядно демонстрируется данными, приведенными в табл. 4.

Одним из путей является снижение температурных порогов извлечения масла. Этот прием уменьшает переход в масло фосфолипидов и металлов переменной валентности (в частности железа), что также отражается на кинетике окисления масла на всех стадиях технологических обработок и последующего хранения масла (табл. 5).

Прессование в сочетании с экстрагированием (метод форпрессования – экстракции – сегодня основной метод извлечения масла из маслосодержащего материала растительного происхождения. Метод будет совершенствоваться путем сочетания низкотемпературного форпрессования и экстракции, возможно с применением сверхкритического диоксида углерода как при экстракции, так и при извлечении масла в маслоотжимных прессах и экструдерах, применение которого позволяет достичь максимального выхода масла от содержания его в исходном материале. При таком методе извлечения также максимально сохраняются биологически активные вещества семян, переходящие в масло, пищевая и кормовая ценность вырабатываемого при этом шрота.

Помимо применения сверхкритического диоксида углерода возможно применение других растворителей, например спиртов.

Таблица 4

Влияние способов подготовки семян к извлечению масла на его качество

Способ подготовки семян	Способ обработки	Объем пор, мм ³ /г	Перекисное число, ммоль акт. O ₂ /кг
Исходные семена	–	85	0,5
Семена без предварительного нагрева	Экструзия в присутствии воздуха в порах	85	2,5
Измельченные семена без предварительного нагрева	Экструзия в присутствии воздуха в порах	204	6,0
Семена прогретые при температуре 60°C	Экструзия в отсутствии воздуха в порах	90	0,5

Таблица 5

Показатели качества масел, полученных по традиционной технологии и при температуре ниже 60°C

Технология	К.ч., мг/КОН/г	П.ч., моль акт. O ₂ /кг	ΔП.ч., моль акт. O ₂ /кг	Аниз. число, у.е.	ΔАниз. число, у.е.	Сод.токоферолов, мг/кг	Сод. фосфолипидов	Сод. Fe, мг/кг
Традиционная технология	0,8	5,4	0,21	0,35	0,05	82	0,45	0,9
Отжим при температурах ниже 65°C	1,0	0,15	0,07	0,14	0,02	94	0,10	0,3

Перспективным направлением углеводородной экстракции с целью снижения маслячности шрота является применение охлаждения экстрагируемого материала перед первым контактом с мисцеллой в экстракторе до температур порядка (30–40°C). Промежуточным решением может явиться снижение температуры прессования с учетом смещения больших выходов масла в сторону увеличения доли экстракционного масла.

Перспективными направлениями является создание масел-смесей с заданным жирнокислотным составом, масел, а также масел, обогащенных растительными экстрактами, в том числе и CO₂ экстрактами. Эти экстракты являются ценным источником стеролов, витаминов, минеральных веществ, клетчатки, органических кислот, эфирных масел и других, многие из которых обладают антиокислительными свойствами.

Отдельным направлением масложировой отрасли является развитие производства пищевых растительных белков на основе семян сои и кормовых продуктов на основе вторичной продукции масложирового производства – жмыхов и шротов.

Необходимо отметить, что на качество получаемых белков также оказывает влияние строение капиллярно-пористой структуры масляных семян и изменение локализации в них масла при его извлечении.

Мировые индустриальные технологии производства пищевых растительных белков развиваются в направлении совершенствования их технологических свойств, улучшения медико-биологических характеристик, создания препаратов фармакологического назначения, использования новых источников растительного сырья и оптимального фракционирования, модификации его основных макронутриентов, повышения кормовой питательности жмыхов шротов, и создание новых видов концентратов кормового

белка для использования в кормлен животных, птицы и аквакультур.

Одним из важных направлений масложировой отрасли является создание технических продуктов, основанных на переработке масло- и жиросодержащего сырья и отходов в экологически чистые продукты технического назначения для самых различных отраслей экономики. В частности, одним из перспективных направлений развития масложирового производства является олеохимия, объединяющая процессы расщепления жиров, получение жирных кислот, фармацевтического и технического глицерина, туалетного и хозяйственного мыла, товаров бытовой химии и др. Развитие этого направления обеспечивает импортозамещение олеохимических продуктов, использующихся в виде экологически чистого сырья для косметической, пищевой и др. отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Иванов С.Л.* Растительные масла Союза ССР. М. ; Л., 1931. 237 с.
2. *Лукомец В.М., Зеленцов С.В., Кривошлыков К.М.* Перспективы и резервы расширения производства масляных культур в Российской Федерации // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масляных культур. 2015. Вып.4 (164). С. 81–102.
3. *Быкова С.Ф.* Теоретические и экспериментальные основы создания принципиально новой ресурсосберегающей технологии получения растительных масел: дисс. ... докт. техн.наук. СПб., 1996. С. 206.
4. *Лисицын А.Н., Григорьева В.Н.* Взаимосвязь между капиллярно-пористой структурой, технологическими процессами извлечения и окисления масла // Масложировая пром-сть. 2004. № 4. С. 10–13.



К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ СЕМЯН, ПОЛУПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ И О МЕТОДАХ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ

Докт.техн.наук А.Н.ЛИСИЦЫН,
канд.техн.наук В.Н.МАРКОВ

ВНИИЖир

Реферат

В статье обзорного характера рассмотрены различные аспекты касающиеся изучения клеточного строения ядра семян; возможности извлечения запасных липидов из клеточной структуры ядра маслосодержащих семян; изменения локализации масла при различных воздействиях на семена методами исследования.

Ключевые слова: клеточная структура, экстрагирование из клеточной структуры, изменение локализации масла, методы исследования.

Abstract

In the article of a survey nature various aspects concerning the study of the cellular structure of the seed nucleus are considered; the possibility of extracting spare lipids from the cell structure of the oil-seed kernel; Change in the localization of oil at various influences on seeds by methods of research.

Key words: cellular structure, ectragation from cell structure, change in oil localization, research methods.

Изучение клеточного строения ядра семян

Одним из первых фундаментальных трудов в России, затрагивающим многие аспекты получения растительных масел из маслосодержащего сырья растительного происхождения, на наш взгляд, является монография А.М.Голдовского [1]. Помимо технологических вопросов получения масел различными способами с использованием оборудования имеющим место в то время, хранения семян, биохимии семян, автор отводит большое место вопросам изучения организации природной клеточной структуры семян, в основном подсолнечных, локализации масла в клетках ядра семян.

Автор выдвигает теорию строения клетки ядра семян маслосодержащего растения, которая практически соответствует современным представлениям. На основе проведенных исследований, на базе технического оснащения, имеющегося в то время, установлено, что цитоплазма клетки имеет гелевую

структуру, которая характеризуется наличием мицеллярной сетки. Промежутки между мицеллами представляют собой ультрамикроскопические каналы, которые заполнены маслом. Гелевые части клеток связаны друг с другом через клеточные стенки. Масляные части клеток отъединены друг от друга гелевой частью и клеточными стенками. При увлажнении семян, стенки каналов набухают, и масло вытесняется в виде капель. Такое масло может быть извлечено. Автор предполагает, что какая-то часть масла входит в гелевую часть клетки, поэтому при увлажнении оно не выделяется, а для ее извлечения растворителем требуется разрушение протоплазмы клеток.

В настоящее время строение клетки маслосодержащего растения во многом уточнено. Однако интересным представляется вывод автора о том, что фактически при нарушении природного клеточного строения становится возможным извлечение масла растворителем.

По современным представлениям [2] клеточные стенки растений (семян) более жесткие, чем животные клетки. Воздух может диффундировать через свободное межклеточное пространство, и каждая клетка получает кислород. Внутри клетки находится протопласт, состоящий из цитоплазмы и одной крупной или нескольких мелких вакуолей. В цитоплазму погружены ядро клетки и многочисленные органоиды (органеллы). Протопласты соседних клеток сообщаются между собой при помощи тонких тяжей цитоплазмы (плазмодесмы). Таким образом, все клетки соединены в единую систему. Вакуоль обеспечивает жесткость растущей клетки за счет осмоса воды веществами, содержащимися в ней. В вакуолях накапливаются белковые тельца и вещества, защищающие ткани растения от различного вида повреждений.

Стенки тканей клеток тонкие от 0,3 мкм (семядоли хлопчатник) до 1,3 мкм (соя). Клеточная оболочка построена из полисахаридов, клеточные стенки прилегающих клеток сцементированы веществом, основным компонентом которого является пектин.

Внутри клетки, ее структурные элементы, находящиеся в цитоплазме, отделены от нее биомембранами. Биомембраны органоидов клетки имеют жидкостно-мозаичную структуру, состоящую из бислоя полярных липидов (фосфолипидов, гликолипидов и стеролов), в который встроены белки-ферменты. Внешняя и внутренняя поверхности бислоя мембраны образованы гидрофильной частью липидов, а гидрофобные концы (углеводородные в виде остатков жирных кислот) направлены друг к другу внутри бислоя и частично перекрываются. Липиды в мембране двигаются, мембрана активна. При понижении температуры до значения фазового перехода липидов (жидкое/мазеобразное) бислой переходит в гелеподобную структуру, функциональность мембраны

нарушается. Нормальная вязкость мембраны должна быть примерно в 100 раз выше вязкости воды. Именно поэтому растения синтезируют такой набор жирных кислот, который соответствует благоприятным для них температурным условиям внешней среды. Менее насыщенные жирные кислоты загустевают при более низких температурах, что и наблюдается в изменении жирнокислотного состава липидов при продвижении растений с юга на север.

Масло внутри клетки синтезируется в органоиде – эндоплазматическом ретикулуме (ЭПР). Это трехмерный лабиринт мембранных каналов. Пространство внутри каналов называют цистернами. Внутренние стенки ЭПР бывают гладкие и шероховатые. В гладких цистернах идет синтез липидов, а в шероховатых – белка, т. к. в их стенках находятся органоиды – рибосомы.

Основываясь на вышеприведенном материале из монографии, можно предположить с достаточной достоверностью следующее.

Только неповрежденные, функционирующие клеточные структуры обуславливают упорядоченную химическую деятельность клетки. То есть, обеспечивают синтез белка и липидов и их сохранность. То или иное воздействие на ткани семян, их клеточную структуру нарушает метаболическую деятельность клетки и запускает деструктивные процессы, приводящие к ухудшению качества получаемых липидов и белков, к ухудшению сохранности качества семян.

Поскольку стенки клеток состоят из гидрофильных веществ, а также биомембраны внутриклеточных органоидов, их внешняя и внутренняя стенки бислой также гидрофильны, следует заключить, что по этой причине невозможно извлечение липидов органическими неполярными растворителями такими как экстракционный бензин, гексан, если эти клетки не разрушены. Известно правило растворения, что «подобное растворяется в подобном» или в соответствии с современными представлениями – хорошо взаимно растворяются вещества с близким по значению показателем диэлектрической проницаемости. Значения этого показателя, для сравнения, следующие: большинства растительных масел – 3,0÷3,2; экстракционного бензина – 2,0; воды – 81. Видно, что гидрофильные поверхности клеточных стенок и биомембран их органоидов не будут взаимодействовать с указанными органическими растворителями и растворение масла невозможно пока они не будут разрушены и доступ растворителей к липидам не будет открыт.

Предположительно извлекаемость или неизвлекаемость липидов органическими растворителями может служить тестом на изменение природной целостности клетки семени маслосодержащего растения.

Следует к только что сказанному заметить, что по сведению авторов монографии [3] основную массу

липидов семян составляют запасные липиды (триацилглицериды) сферосом, которые легко извлекаются неполярными растворителями из подготовленного материала. Кроме запасных липидов, в семенах присутствуют структурные липиды – липиды биомембран клетки. Они прочно связаны с нелипидной частью семени. Это: фосфолипиды, жирорастворимые витамины, провитамины, жирорастворимые пигменты. Они извлекаются после разрушения их химических связей с нежировой частью семени под воздействием спиртового раствора щелочи. Продукты гидролиза – мыла щелочных металлов, переходят в экстракт. Изменить природную локализацию в семенах под воздействием технологических, природных факторов могут только запасные липиды, что полностью соответствует одному из выводов в источнике [1].

Вопросу о возможности извлечения запасных липидов из клеточной структуры ядра маслосодержащих семян также посвящено много работ.

Так, например, Сироцука Т. и Тогами Т. [4], ссылаясь на работу (Othmer D.F., Agarval J.C. Chem. Eng. Progr. 1955. V.51. P.372), соглашаются, что процесс экстрагирования целевых веществ из неразрушенной клеточной структуры растительного материала не идет. Однако они отмечают, что при некоторой концентрации воды в растительном материале экстрагирование возможно и без разрушения растительных клеток. Это заключение сделано на основе проведения процесса экстрагирования из подготовленных отдельных клеток семян сои. Соевые семена были сначала подвергнуты сублимационной сушке, а затем – ферментативной обработке с целью получения массы, состоящей из отдельных клеток. Графический вид полученной зависимости относительной убыли массы масла в образце от времени процесса представлял собой прямую линию, что отличается от классической кривой экстрагирования, имеющей экспоненциальный характер. Процесс протекал достаточно длительное время (порядка 6 ч) по сравнению с процессом экстрагирования подготовленного соевого лепестка классическим способом к прямой экстракции (немного более часа), и глубина извлечения получилась ниже, чем при классическом процессе. Авторы делают вывод, что при классической подготовке материала к экстракции в нем находится два вида структуры: нативная, состоящая из неразрушенных клеток, и приобретенная, вторичная, состоящая из разрушенных клеток в результате технологических воздействий на материал при подготовительных процессах. Скорости извлечения целевого компонента, масла, из этих структур отличаются на порядки, если вообще возможно извлечение масла из неразрушенных клеток. Этим объясняются результаты экстрагирования по глубине извлечения. В подтверждение этого вывода авторы приводят графическую зависимость изменения относительного из-

влечения соевого масла во времени из подготовленного соевого лепестка с различным содержанием неразрушенных клеток. Кривая извлечения масла из материала с большим содержанием разрушенных клеток имеет значительно больший наклон к оси ординат и за одинаковое время глубина извлечения больше.

Следует отметить, что подготовка структуры сои к экстрагированию в виде отдельных клеток, которую выполнили авторы данной работы, уже предопределяет нарушение природной структуры клеток ядра семян сои: удаление влаги, ферментативная обработка, нарушающая междуклеточную связь в виде тонких тяжей цитоплазмы (плазмодесмы). Единая система клеточной структуры ядра нарушается. Поэтому переносить вывод о возможности экстрагирования целевых компонентов из целых клеток, подготовленных таким образом, на природное клеточное образование не совсем корректно. Однако вывод о том, что скорости извлечения масла из подготовленного к экстрагированию материала с различной степенью разрушения природной клеточной структуры отличаются на порядки, если вообще возможно извлечение масла из оставшихся неразрушенных клеток, вполне логичен.

Нещадим А.Г. также занимался вопросом возможности извлечения масла из неразрушенных клеток [5] и, как он считает, экспериментально доказал возможность проникновения гексанового растворителя в структуру неразрушенного ядра семян арахиса и подсолнечника. Переменным параметром процесса являлась температура. Проникновение растворителя в ядро определяли весовым методом, а извлечение масла за период времени – расчетом по определяемой концентрации, получаемой мисцеллы и ее весовому количеству.

Установлено, что проникновение растворителя в ядро имеет место. С увеличением температуры наблюдалось увеличение скорости проникновения. Увеличение температуры от 20 до 68°C завершало проникновение растворителя за 10 и 2 сут соответственно.

Найденные кинетические закономерности извлечения масла из целого ядра показывают аналогичную закономерность влияния температуры на процесс, как и при проникновении растворителя, то есть, с увеличением температуры процесс извлечения интенсифицируется, и его скорость и глубина извлечения растут.

На основании исследований автор сделал следующие выводы. Процесс экстрагирования масла из целых клеток возможен, но это длительный процесс и за время заводской непрерывной экстракции (40–70) минут извлечения практически не происходит. Скорость проникновения растворителя в ядро семян и скорость извлечения масла из них являются величинами одного порядка. Найденные коэффициенты

эффективной диффузии масла составили ($D \times 10^7$) 0,243 и 0,557 $\text{см}^2/\text{с}$ при 20 и 68°C соответственно. Коэффициент свободной диффузии масла в растворителе при 20°C составляет $0,72 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$, то есть, на два порядка выше.

Следует возразить автору, что пропитывание растворителем неразрушенного ядра указанных маслосодержащих культур может явиться следствием его проникновения в междуклеточные пустоты, а не в собственно клетки. Методически определить, куда проник растворитель и какая его часть при данной постановке эксперимента невозможно. Вместе с тем, наблюдаемое извлечение масла в этих экспериментах показывает, что растворитель извлек какую-то часть масла. Не исключено, что, по всей вероятности, в массе клеток изучаемых ядер культур могли содержаться поврежденные клетки, из которых и произошло извлечение. Большая длительность процесса, до 33 сут, оставляет вероятность того, что извлечение масла, возможно, произошло и из каких-то неразрушенных клеток, как предполагает автор настоящей статьи.

Прямым следствием предыдущей рассмотренной работы является разработанная тем же автором технология извлечения масел из различных маслосодержащих культур экстракционным методом с нетрадиционной подготовкой материала к извлечению неполярным растворителем [6].

В статье рассматривается нетрадиционный процесс экстрагирования масла из семян сои, хлопчатника, подсолнечника в сравнении с традиционными способами. Примечательно, что при подготовке указанных культур к экстрагированию применяется наряду с традиционным измельчением увлажнение полученной мятки с таким расчетом, чтобы влажность нежировой части составила (30–40)%. Затем эта тестообразная масса подвергалась многократному, до 15 раз, продавливанию шнеком через матрицу с отверстиями расположенную в камере, заполненной углеводородным растворителем. Процесс велся при комнатной температуре. Конечные масляности шрота составили: 0,14; 0,43; 0,47 – для сои, хлопчатника, подсолнечника соответственно. Весь процесс завершался за 2–3 мин для семян сои и 3–7 мин – для семян хлопчатника.

Автор объясняет такую интенсификацию процесса за счет совмещения процессов прессования и экстракции. При этом полагает, что кроме диффузионного извлечения масла экстракцией растворителем действуют «механические, деформационные, фильтрационные формы движения», которые интенсифицируют процесс.

Мы согласны с тем, что предположения, высказанные автором об интенсификации процесса, возможно, имеют место. Однако если учесть, что извлечение масла из неразрушенных клеток процесс очень длительный и по длительности несопоставим со време-

нем, указанным автором в данной статье, то явно следует, что практически все нативные клетки семян, включая биомембраны липидных сферосом внутри клеток, в таком процессе были разрушены, что подтверждает и достигнутый уровень маслячности протов.

Разрушение клеток и мембран клеточных структур произошло не за счет механического воздействия и совмещенного с ним воздействия растворителем, а за счет разрушения при контакте с водой гидрофильных биомембран клеточных структур, набухания белка и последующего разрушения клеточных стенок. Далее механические воздействия лишь способствовали контакту практически несмешивающихся компонентов – влажного материала и углеводородного растворителя.

Авторы [7] также считают, что для извлечения целевых компонентов из природной клеточной структуры растительных тканей необходимо нарушать ее целостность.

Исследована возможность интенсификации процесса экстракции биологически активных компонентов из фруктов и овощей, а также из маслосодержащих семян путем наложения на биологический материал импульсного электрического поля (ИЭП).

Механизм интенсификации основан на разрушении клеток растительного биологического материала. Клеточная оболочка может быть представлена как конденсатор, а клеточная цитоплазма как накопитель заряда. Образуется межмембранный потенциал, который при напряженности поля до 70 кВ/см составляет примерно 1 В. Применение импульсов электрического поля разрушает оболочку клеток, что улучшает доступ растворителя к целевому компоненту. На электронных сравнительных фотографиях до и после обработки показано разрушение природной структуры клеток.

Разрушение клеток под воздействием электрического импульса определено путем измерения потенциала электропроводности между двумя электродами, между которыми помещен обрабатываемый образец, до и после обработки. Тогда можно рассчитать показатель разрушения клеток Z по формуле

$$Z = \frac{\sigma - \sigma_1}{\sigma_d - \sigma_1}, \text{ где}$$

σ – электропроводность образца после обработки; σ_1 – начальная электропроводность образца, близкая к нулю; σ_d – электропроводность максимально разрушенных клеток образца.

Анализ формулы показывает, что показатель разрушения клеток находится в интервале значений: $1 > Z > 0$, причем показатель, равный нулю, соответствует неповрежденному состоянию клетки, а единице – полностью разрушенному. Например, для подсолнечных семян при напряженности поля 7 кВ/см показатель разрушения клеток составил 0,41 или

41%. Вид зависимости выхода масла при использовании экстракционного способа от напряженности электрического поля имеет вид монотонно возрастающей степенной функции, которая после некоторого значения напряженности поля не приводит к значительному увеличению выхода масла. Напряженность электрического поля для обработки измельченных семян подсолнечника, при совмещенной экстракции этанолом, оптимально составила 7кВ/см при выходе масла 48,5%.

Отмечаем, что хотя авторами статьи не дается значение показателя разрушения клеток, например для подсолнечных семян, необходимого и достаточного для достижения эффективного экстрагирования, в статье затрагивается интересное предложение по оценке степени разрушения природной клеточной структуры биологического растительного материала путем определения электропроводности образца до и после некоего на него воздействия.

К сожалению, авторами в данной статье не приводится зависимость полноты извлечения масла из образца при различных значениях показателя разрушения клеток.

Имеется также целый ряд работ, посвященных вопросу изменения локализации масла при различных воздействиях на семена.

В работе [8] показано, что под действием давления, развиваемого водяным паром (49–98,1) кПа в автоклаве с одновременным проникновением влаги внутрь ядра семян, происходит разрушение стенок клеток ядра, биомембран липидных и белковых внутриклеточных структур. Меняется вследствие их разрушения локализация масла. Это хорошо видно на фотографиях, полученных методом сканирующей микроскопии. Подобное разрушение структуры семян сравнимо с механическим разрушением при измельчении их ядра. Такое масло может быть извлечено экстракционным путем в экстракторах со слоем экстрагируемого материала, если подготовить его внешнюю структуру, например, в виде лепестка путем площения.

В статье [9] рассматриваются результаты модельного эксперимента, проведенного в условиях ускоренного старения, до момента полной потери всхожести семян различных сортов. Установлено, что по сравнению с исходными семенами, в семенах, потерявшими всхожесть, уменьшилось содержание фосфолипидов. Увеличилась доля углеводов, свободных жирных кислот. Авторы делают вывод, что при старении семян, происходит нарушение биомембран клеток, что приводит к ухудшению технологического качества извлекаемых липидов.

Полагаем, что поскольку семена хранились в герметичных сосудах при 37°C, можно сделать предположение, что образование жирных кислот есть продукт ферментативного гидролиза всех видов липидов, возможно изменившихся природную локализа-

цию. Авторы делают вывод о возможном разрушении биомембран клеток. Таким образом, можно заключить, что между всхожестью семян и маслом, изменившим природную локализацию, существует прямая связь.

В работе [10] с помощью электронной микроскопии установлено, что запасные липиды в клетках ядра семян локализованы в виде сферосом, представляющих собой органеллы растительной клетки округлой формы. Это центры синтеза и накопления жирных масел. Сферосомы не разрушаются полярными растворителями, хорошо растворяющимися маслом. Это обусловлено присутствием в их оболочках веществ белковой и углеводной природы. Оболочки сферосом разрушаются, и масло изменяет свою природную локализацию при сильном механическом воздействии (измельчении) и влаготепловой обработке.

В работе [11] представлены результаты экспериментов по изучению процесса самосогревания семян.

Процесс самосогревания семян моделировали путем их хранения в герметичных сосудах при влажности на (3–4)% выше критической при температуре 50°C. Установлено, что уже на восьмой день хранения резко возрастает кислотное число масла в семенах, ядре, лузге. Причем в лузге этот показатель растет более интенсивно и в несколько раз превышает значение изменения кислотного числа в масле ядра. Увеличивается маслячность лузги и активность липазы. Растет микробное число.

Считаем, что рост маслячности лузги в процессе хранения в условиях самосогревания является следствием нарушения природной клеточной структуры ядра семян, изменения природной локализации масла, переходу его в рубашку и лузгу (плодовую оболочку). Этот процесс более заметен у сортов семян, где плодовая оболочка расположена ближе к ядру семян, что подтверждает данный вывод.

В статье [12] обращается внимание на то, что при хранении семян в слое в складах любых типов развивается давление, способное разрушить плодовую оболочку и нативную клеточную структуру ядра семян с выходом масла из сферосом в поры, в том числе, и лузги. Повреждение какой-то части семени неизбежно вызывает повреждение сферосом и белковых телец. Это приводит к окислительной порче масла и сокращению сроков хранения.

Методы исследования

Глубина проникновения человека в мир микроприроды тесно связана с разработкой и совершенствованием исследовательских методов и технических средств. На начальных стадиях исследований применялся оптический микроскоп, а в настоящее время это уже электронный микроскоп. Идентификация веществ выросла от метода тонкослойной хроматографии до газожидкостной, а в дополнение

к хроматографическим методам и рентгенографическим разработаны анализаторы, работающие на физических явлениях ЯМР и ИК излучения.

На основе упомянутых методов и технических средств в разное время исследователями получены интересные данные в области природного микромира семян.

В работе [13] изучены факторы послеуборочной обработки, влияющие на плодовую оболочку высокомаслячных семян подсолнечника с применением рентгенографического метода.

При уборке, транспортировании и послеуборочной обработке на масляные семена воздействует комплекс факторов, связанных с механическими перемещениями, обезвоживанием, нагреванием, охлаждением. Происходит повреждение плодовой оболочки, что сказывается на сохранности семян и качестве получаемого масла.

Для определения микротрещин оболочки семян и повреждения ядра применен рентгенографический метод. На рентгеновских снимках видны микроразрушения оболочки, повреждения ядра, пустые семена в пробе, расположенной по ячейкам в квадратной матрице 10×10 ячеек. Количество таких семян в пробе (Б) количественно относили ко всем семенам в пробе (В) и выражали в процентах (А):

$$A = \frac{B}{V} \times 100\%.$$

Для получения рентгеновских снимков семена предварительно пропитывали контрастным веществом – 2% раствором билигноста.

В статье [14] приведен обзор использования метода импульсного ядерного магнитного резонанса для экспресс-анализа различных качественных показателей маслосодержащих семян и продуктов их переработки (масел, жмыхов, шротов, лецитина). Изучены ядерно-магнитные релаксационные характеристики идентифицируемых составляющих семена веществ. Показано, что с помощью этого метода можно быстро и доступно определять такие показатели, как: массовые доли влаги, масла в семенах; жирнокислотный состав масел, кислотное число масел. Работы в направлении применимости данного метода для определения других показателей качества продолжают.

Достоинства метода не вызывают сомнений: оперативность, точность, широкий спектр определения показателей. Этот метод относится к методам неразрушающего контроля, поскольку не требуется разрушения природного строения изучаемого объекта, что особенно ценно, например, при проведении селекционных работ. К недостаткам можно отнести лишь дороговизну приборного обеспечения метода, профилактического обслуживания и ремонта, программного обеспечения.

Авторами работ [15, 16] проведены большие исследования в области применения ИК-метода для

определения различных показателей качества семян.

Приведены результаты научно-исследовательской работы по адаптации ИК-анализатора MATRIX-1 фирмы «Bruker Optis» производства Германии для определения основных показателей для семян сои: массовой доли влаги, массовой доли масла, массовой доли протеина; активности ингибитора трипсина (ТИА).

Были найдены градуировочные модели для каждого из показателей: массовой доли масла, массовой доли протеина, массовой доли влаги, активности ТИА. Относительные ошибки определения составили: протеина – 1,6%; масла – 1,2%. Активность трипсина ингибитора – 2,05 мг/г.

После завершения работ по созданию методов определения белка, масла, ТИА с помощью ИК-спектрометрии был разработан метод под названием «Соя» в программе OPUS LAB для повседневного определения этих показателей одновременно. Оригинальность метода состоит в том, что при определении указанных показателей не требуется измельчение семян, что очень важно при проведении работ по селекции.

Данный экспресс-метод является перспективным. К недостаткам можно отнести: стоимость приборного обеспечения, стоимость калибровочных моделей и программного обеспечения. Для других материалов, содержащих какие-либо интересующие материалы составляющие, требующие определения, необходимо получение соответствующих калибровочных моделей, что является достаточно затратным процессом. Метод не может предсказывать достоверно всхожесть семян, поскольку не учитывает возможные биохимические процессы, которые могут произойти в семенах под влиянием факторов различной природы.

Эта работа является несомненным шагом вперед по разработке экспресс-методов определения показателей качества семян сои.

Существуют и другие методы определения показателей, характеризующие структуру растительных материалов.

В главе первой данной монографии [17] рассмотрены физические характеристики экстрагируемых материалов, такие как: пористость, удельная поверхность, плотности истинная и кажущаяся, размер пор. Также рассмотрены различные методы их определения. В монографии дана характеристика метода нахождения пор по размерам – ртутной порометрии. Действие порозиметра основано на вдавливании ртути, которая не смачивает изучаемый материал, внутрь пор накладыванием переменного увеличивающегося давления на ртуть. Размер пор получают из первичной экспериментальной кривой зависимости вдавленного в образец объема ртути и соответствующего ему налагаемого давления. Вычисленная дифференциация пор по размерам представляет со-

бой условную характеристику пористой структуры, при этом модель пористого тела принимается, как правило, собранной из частиц сферической формы.

Данный метод требует применения достаточно дорогостоящего оборудования, а использование ртути налагает на исследователя выполнение дополнительных мер безопасности.

В монографии [18] во второй главе описаны методы определения характеристик пористых тел, коими и являются материалы растительного происхождения. Это пикнометрический метод, газово-ломометрический метод, методы стационарной и нестационарной фильтрации через слой пористых частиц разреженных газов, метод адсорбции азота.

Все рассмотренные методы, так или иначе характеризующие растительный маслосодержащий материал: по биохимическому составу, клеточному и внутриклеточному строению, физическим характеристикам, – не различают его по виду масла, содержащегося в нем. А именно: легкоизвлекаемое внутриклеточное масло (запасные липиды), структурированное масло (липиды биомембран клетки), масло, изменившее вышеуказанные состояния.

Заключение

Анализ рассмотренных работ позволяет сделать заключение о том, что за 60 с лишним лет получена обширная научная информация о: строении тканей ядра маслосодержащих семян; биохимических процессах, происходящих в семенах на разных стадиях их технологического использования; влиянии на семена природных и техногенных факторов и другая. Данная информация получена за счет использования различных методов исследования и их технического обеспечения, которые постоянно совершенствовались и продолжают совершенствоваться.

Технологическое влияние и влияние природных факторов приводит к изменениям в строении плодовой оболочки и ядра семян и, как следствие, к изменению локализации масла. Масло, изменившее локализацию, более подвержено окислительной порче, чем масло, защищенное природным строением семян. Семена с таким маслом имеют меньшие сроки хранения и могут терять свои потребительские свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Голдовский А.М.* Теоретические основы производства растительных масел. М., 1958. 446 с.
2. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г.* Биохимия и товароведение масличного сырья. М., 2012. 392 с.
3. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г.* Лабораторный практикум по биохимии и товароведению масличного сырья. М., 2007. С. 100.
4. *Сироцука Т., Тогами Т.* Современное состояние экстрагирования жидкостями различных компонентов из твердых частиц // Кагаку когаку. 1971. Т. 85, № 6. С. 612–618.

5. *Нещадим А.Г.* О разрушении клеточной структуры при подготовке масличных семян к экстракции // *Масложировая пром-сть.* 1962. № 4. С. 17–19.
6. *Нещадим А.Г.* Прямая экспресс-экстракция масла из сырых мяток масличных семян // *Масложировая пром-сть.* 1969. № 11. С. 8–11.
7. *Шорсткий И.А., Кошевой Е.П.* Экстракция с наложением импульсного электрического поля // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 2015. № 4. С. 40–42.
8. *Демченко П.П., Ключкин В.В., Лобанов В.Г., Щербаков В.Г.* Влияние режимов влаготепловой обработки на локализацию масла в клетках семян подсолнечника // *Масложировая пром-сть.* 1982. № 2. С. 18–20.
9. *Гаманченко А.И., Щербаков В.Г.* Биохимические изменения в семенах подсолнечника различных типов при потере жизнеспособности // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 1994. № 1–2. С. 21–22.
10. *Щербаков В.Г., Лобанов В.Г.* Электронномикроскопическое исследование продуктов переработки подсолнечника // *Масложировая пром-сть.* 1977. № 8. С. 14–16.
11. *Мелехина О.В., Лобанов В.Г.* Влияние липидов покровных тканей на характер процессов в семенах подсолнечника при самосогревании // *Изв. вузов. Пищевая технология.* 1994. № 1–2. С. 23–24.
12. *Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Кузнецова Н.В.* Хранение и переработка масличных семян // *Вестник ВНИИЖиров.* 2014. № 2. С. 16–20.
13. *Щербаков В.Г., Кудинов П.И.* Влияние некоторых факторов послеуборочной обработки на плодовую оболочку высокомасличных семян подсолнечника // *Масложировая пром-сть.* 1966. № 8. С. 3–6.
14. *Руснак Г.В., Викторова Е.П., Шахрай Т.А., Украинцева И.И.* Способы оценки качества и идентификации липидсодержащего сырья и продуктов его переработки с применением импульсного метода ядерно-магнитного резонанса // *Научный журнал КубГАУ.* 2017. № 130(06). С. 1–12.
15. *Ефименко Г.С., Кучеренко Л.А., Ефименко С.К., Нагалевская Я.А.* Оценка основных показателей качества семян сои // *Масла и жиры.* 2016. № 11–12. С. 25–27.
16. *Ефименко Г.С., Кучеренко Л.А., Ефименко С.К., Нагалевская Я.А.* Оценка основных показателей качества семян сои с помощью ИК-спектроскопии // *Масличные культуры. Науч.-техн. бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур.* 2016. Вып.3 (167). С. 33–38.
17. *Романков П.Г., Курочкина М.И.* Экстрагирование из твердых материалов. Л., 1983. 256 с.
18. *Аксельруд Г.А., Альтшуллер М.А.* Введение в капиллярно-химическую технологию. М., 1983. 264 с.



НОВЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ МАСЛОЖИРОВОГО СЫРЬЯ В РОССИИ

Сообщение 1

РОЛЬ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ И ЛОКАЛИЗАЦИИ МАСЛА В КЛЕТКЕ СЕМЕНИ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ МАСЛИЧНЫХ СЕМЯН

Докт.техн.наук А.Н.ЛИСИЦЫН,
канд.техн.наук В.Н.ГРИГОРЬЕВА,
канд.техн.наук В.Н.МАРКОВ

ВНИИЖир

Реферат

В статье рассматриваются вопросы строения капиллярно-пористой структуры маслосодержащих семян, зависимость окисления липидов семян от степени разрушения структуры семян, влиянии технологических факторов на изменение капиллярно-пористой структуры и выбор оптимальных технологических приемов для извлечения масла.

Ключевые слова: капиллярно-пористая структура, технологические факторы, извлечение масла, окисление липидов.

Abstract

The article deals with the structure of the capillary-porous structure of oil-bearing seeds, the dependence of the oxidation of seed lipids on the degree of destruction of the seed structure, the influence of technological factors on the change in the capillary-porous structure, and the choice of optimal techniques for extracting the oil.

Key words: capillary-porous structure, technological factors, extraction of oil, oxidation of lipids.

Масложировая отрасль России является одним из наиболее важных комплексов пищевой промышленности, производящего социально значимые товары масложирового ассортимента определяющих продовольственную безопасность России. Производимые маслосодобывающими заводами жмыхи и шроты являются основной составляющей в производстве пищевых растительных белков и незаменимыми высокобелковыми компонентами в кормах животных.

Сегодня Россия является одним из крупнейших производителей масличных семян и растительного масла.

В настоящее время основной задачей промышленности в условиях санкций является обеспечение масложирового комплекса не только сырьем для производства масложировых продуктов, но и осуществление импортзамещения ввозимой масложировой продукции.

В России возделываются и перерабатываются в основном культуры подсолнечника, рапса, сои и в меньшей мере льна, горчицы, рыжика.

В России имеются возможности возделывания на больших площадях масличных культур с разнообразным жирнокислотным и триацилглицериновым составом.

Масложировая продукция является конечным этапом производственного маслосодобывания, и качество масложировых продуктов зависит от всех этапов производства, начиная с сырья. Первая и основная задача при ее производстве – использование высококачественных, экологически чистых семян, что достигается за счет обеспечения их сохранности в период уборки, послеуборочного дозревания и последующего хранения.

Так как даже незначительные нарушения оболочки в хранящихся семенах снижают их биологическую защиту, открывают доступ кислороду к последующей цепи разрушительных изменений: снижению прочности мембраны липидсодержащих сферосом; разрушению их и изменению локализации масла и его последующему окислению под совокупным воздействием кислорода воздуха и ферментов, приводящих к образованию и накоплению первичных продуктов окисления в липидах семени, инициирующих дальнейшее окисление масла с образованием большого числа неблагоприятных в физиологическом отношении веществ.

Окисление масла кислородом воздуха представляет собой многоступенчатый процесс в основе которого лежит свободнорадикальный цепной механизм, включающий в себя стадии инициирования, разветвления и обрыва цепи.

Иницирование $R \longrightarrow R + H$.

Разветвление $R + 3O_2 \longrightarrow ROO$

$ROO \cdot + RH \longrightarrow ROOH + R$

Обрыв цепи $ROO \cdot + R \longrightarrow ROOR$

$R^+ R \longrightarrow RR$ (R – радикал липида).

Зарождение окислительных цепей происходит в присутствии активных форм кислорода [гидроксил-радикал ($OH \cdot$), супероксидный анион (O_2^-), гидропероксид-радикал ($COO \cdot$), пероксид водорода (H_2O_2), Синглетный кислород (1O_2). Активные формы кислорода атакуют молекулы жирных кислот, что приводит к зарождению окислительных цепей [1, 2].

Для автоокисления необходимо наличие жирных кислот или триацилглицеринов в радикальной форме. Поскольку жирные кислоты или триацилглицери-

ны находятся в нерадикальном синглетном состоянии реакция жирных кислот с атмосферным триплетным кислородом в радикальном состоянии термодинамически невыгодна из-за сохранения электронного спина. Атом водорода в жирной кислоте или триацилглицерина пищевых масел удаляется, и на стадии инициирования образуется радикал ациллипида. Тепло, металлы-катализаторы, УФ и видимое излучение могут ускорить образование свободных радикалов жирных кислот или ацилглицеринов. Энергия необходимая для удаления атома водорода из них зависит от положения атома водорода в молекуле. Атомы водорода вблизи двойной связи, особенно расположенные между двумя двойными связями, удаляются легче. После образования липидного радикала при отрыве водорода двойная связь соседняя с углеродным радикалом в линолевой и линоленовой кислотах, смещается с образованием более стабильной сопряженной диеновой структуры. Смещенная двойная связь большей частью принимает термодинамически более стабильную транс-форму.

Автоокисление линолевой и линоленовой кислот приводит к образованию только сопряженных диенов. Алкильный радикал липида реагирует с триплетным кислородом и образует другой активный радикал липида – пероксильный. Реакция между радикалом и триплетным кислородом протекает быстро ($2-8 \cdot 10^9$ М/с) при нормальном давлении кислорода и, следовательно, концентрация алкильных радикалов липидов много ниже, чем пероксильных. Пероксильный радикал липида отрывает атом водорода от другой молекулы липида и реагирует с ним с образованием гидроперекиси и другого алкильного радикала липида. Эти радикалы катализируют реакцию окисления и поэтому автоокисление называют свободнорадикальной реакцией. Скорость образования пероксильных радикалов липида и гидроперекиси зависит только от доступности кислорода и температуры. При взаимодействии радикалов образуется нерадикальный продукт и цепь окисления прерывается [3].

Образующиеся при окислении масла гидроперекиси относительно устойчивы и не распадаются при температуре ниже 60°C .

Некоторые свободные радикалы, а также аминокислоты вызывают распад гидроперекисей при низких температурах, но в реакционной среде растительных масел они практически отсутствуют.

Поэтому гидроперекиси сохраняются без распада в течение всех периодов реакции и даже после них. Их разрушение идет медленно, но может быть ускорено либо подъемом температуры, либо появлением среди продуктов реакции реакционных и активных соединений.

Помимо кислорода высокая влажность может способствовать развитию на семенах плесневой микро-

флоры, обладающей высокой энзиматической активностью и способной активировать протекание ферментативных процессов, вызывающих различные окислительные и гидролитические изменения составных компонентов клетки с накоплением в них продуктов деструкции (свободные жирные кислоты, гидроперекиси и др.), в результате чего происходит изменение капиллярно-пористой структуры и локализации компонентов семени.

Исследования показали, что масличные семена являются сложными биологическими капиллярно-пористыми телами, которые по природе являются коллоидами, а по структуре – капиллярно-пористыми.

Капиллярно-пористая структура закладывается генетически при формировании клеток под влиянием внешних факторов в процессе их роста и развития.

Масличные семена различных масличных культур характеризуются определенными размерами клеток, толщиной клеточных стенок, количеством и размерами липидсодержащих сферосом и белковых телец. Мембраны липидсодержащих сферосом защищают локализованное в них масло от воздействия на него кислорода, влаги, энзимов.

Под влиянием различных факторов (температура, влажность, давление, радиация и т. д.) происходит разрушение биослоя и масло меняет природную локализацию и перетекает в имеющиеся нативные и вновь образованные поры и при контакте с газовой средой начинаются окислительные процессы. Данное масло при определенной экстракции растворителем может быть количественно оценено после извлечения.

Начиная от уборки с поля и по всей технологической цепочке дальнейшей переработки семян доля масла, изменившего локализацию, характеризует качественный состав семян, что позволяет оценить направление их использования (для посевов, получение масла пищевого и технического направления).

Долю изменившего локализацию масла можно определить различными способами: с применением специальных приборов (ИК-спектроскопия, ЯМР-анализаторы и т. д.), экстракцией растворителем. Поэтому очень важно знать капиллярно-пористую характеристику семян и изменение локализации масла.

Капиллярно-пористая структура семян в зависимости от культуры имеет также набор всевозможных пор, отличающихся размерами, формой, ориентацией и локализацией в клеточных структурах. Поры характеризуются различным радиусом, в зависимости от размеров которого их подразделяют на мезопоры ($37-900 \text{ \AA}$), макропоры ($900-40\,000 \text{ \AA}$) и супермакропоры (выше $40\,000 \text{ \AA}$).

Строение капиллярно-пористой системы определяет различия в содержании в ядре семени кислорода воздуха, распределении воды, и тем самым предопределяет необходимые технологические воздействия на ядро при извлечении масла.

Поэтому с целью сохранения качества извлекаемо-

Основные показатели пористой системы ядра масличных семян

Ядро	Объемная плотность, г/см ³	Объем пор, мм/г	Общая пористость, %	Площадь поверхности пор, м ² /г	Интервалы максимумов групп пор, Е
Подсолнечника сорта «Передовик»	1,019	87,954	8,969	9,957	37–1700; 2000–55000; 55000–420000
Гибрида «Солдор»	1,052	72,725	7,655	7,855	37–900; 2000–100000
Сон	1,224	29,792	3,648	6,065	37–600; 600–4000
Клещевины	0,961	154,181	14,827	10,272	37–600; 7000–32000
Хлопчатника	1,155	78,269	9,046	7,376	37–720; 720–42000; 100000–1000000
Кориандра	0,984	212,048	20,874	5,976	37–600; 1000–100000; 20000–1000000

Таблица 2

Основные характеристики пористой системы ядра подсолнечника до и после механических воздействий

Основные характеристики пористой системы	Исходное ядро	Лепесток с вальцевого станка ВС-5 (необезжиренный)			Лепесток обезжиренный
		1 проход	2 проход	3 проход	3 проход
Объемная плотность, г/см ³	1,019	0,923	0,893	0,884	1,036
Площадь поверхности пор, м ² /г	9,957	8,273	5,188	7,043	7,464
Объем пор, мм ³ /г	87,954	170,069	159,522	204,237	458,367
Общая пористость	8,969	15,703	14,246	18,062	40,203
Доля групп пор, %					
Мезопоры	43	20	16	12	7
Макропоры	33	7	7	1	55

го масла при переработке масличного сырья необходимо учитывать строение его капиллярно-пористой структуры.

В табл. 1 приведена характеристика пористой системы ядра ряда масличных культур.

При различных технологических воздействиях, как правило, происходит изменение капиллярно-пористой системы. Так, при измельчении, семян в результате наложения механического воздействия происходит уменьшение объемной плотности и площади пор, увеличение объема пор и общей пористости, при этом изменяется и распределение пор по размерам, содержание мелких (мезопор) и крупных (макропор) уменьшается, а содержание самых крупных пор (супермакропор) увеличивается (табл. 2).

Интенсивность гидротермических воздействий приводит к более неупорядоченному разрушению

структуры и образованию различных мелких обломков структурных образований [4].

Мелкие частицы могут увеличиваться в объеме и прилипать к более крупным. Также могут увеличиваться в размерах и их габариты и превышать размеры транспортных пор (забивая их), по которым в дальнейшем будет двигаться масло (эффект капсулирования).

Неоднородность по размерам и дислокации сферосом в тканях приводит к неодинаковости их механической прочности и разрушению в процессах подготовки и извлечения масла.

По нашим ориентировочным данным, при классической технологии до 40% сферосом остается неразрушенными при измельчении и влаготепловой обработке; это и лимитирует тот предел масличности, который имеет место при извлечении масла прессованием или экстракцией.

Механические силы оказывают на разрушение сферосом незначительный эффект. Характер их разрушения имеет прочный эффект, так как силы скользят по ним. Масло из более крупных и менее прочных сферосом после их разрушения может быть силами капиллярного впитывания втянуто в мелкие сферосомы, а биомембрана восстановлена.

Основой создания новых технологий, в первую очередь, является использование сведений об отличиях строения капиллярно-пористой системы структуры семян различных видов масличных культур и общих закономерностей воздействия технологических факторов (вода, температура), позволяющих направленно воздействовать на капиллярно-пористую систему структуры семян при извлечении масел.

К ним относятся:

- неизменность пористых характеристик нативных пор диаметром до 1000 ангстрем (длина, объем, диаметр) в ходе всех видов технологических воздействий – механических, гидротермических, электрофизических;

- изменение под воздействием технологических факторов локализации масла по длине пор капиллярно-пористой системы структуры вплоть до момента выхода его на поверхность;

- селективность поглощения порами и капиллярами веществ, распределяющихся на внутренней поверхности пор различных диаметров. Поскольку растительное масло представляет собой многокомпонентную смесь веществ различных по структуре и полярности – перераспределение компонентов масла происходит в порядке убывания их полярных свойств. Решающее значение при этом имеют размер молекул и длина их цепи;

- закономерности воздействия воды и температуры. С увеличением влажности снижается общая пористость, площадь поверхности пор и увеличивается объемная плотность ядра (табл. 3).

Знание строения капиллярно-пористой структуры семени, состава газовой среды и локализации кислорода в его порах и капиллярах, и их изменение под

влиянием технологических факторов определило новейшие технологии прессового и экстракционного извлечения масел растворителями, температурные режимы, скорость и глубину извлечения масел и их качество.

Известно, что при извлечении масла, при прохождении его через поры и капилляры капиллярно-пористой структуры семени в процессе извлечения, приобретает более высокое перекисное число за счет окисления присутствующего в них кислорода. При этом, чем больше объем пор, тем большее количество газообразного кислорода находится в маслосодержащем материале и тем выше возможность окисления масла непосредственно при прохождении через структуру. Наряду с окислением, масло теряет свою природную структуру, существовавшую при нахождении его в сферосомах.

Количество кислорода, локализованного в порах и капиллярах, семени достаточно для того, чтобы уже в процессе измельчения при давлении 260 г/см² даже самое качественное масло, находящееся в семени биозащищенном состоянии в сферосомах и соответственно в стадии иницирования окисления, прореагировало бы с кислородом и процесс окисления перешел бы в стадию неуправляемого линейного индукционного периода, для протекания которого достаточно присутствия только кислорода.

Поэтому технологии извлечения масла сегодня осуществляются таким образом, чтобы перед его извлечением в порах и капиллярах материала находился инертный газ, который не будет реагировать с липидами на всех стадиях переработки. Извлекаемое таким образом масло обладает высокой стабильностью к окислению, так как находящиеся в нем природные антиоксиданты рассчитаны на блокирование радикалов только на стадии иницирования [4].

Этого эффекта добиваются несколькими путями:

1. Извлечением масла прессованием грубоизмельченного маслосодержащего сырья при низких температурных воздействиях;

2. Замещением кислорода в порах и капиллярах на диоксид углерода предварительным прогревом семян перед извлечением масла.

Как показали наши исследования, при прогреве семян с влажностью 11% интенсифицируется их дыхание и объем пустот клеточной структуры, заполненных кислородом, в результате дыхания, замещается примерно на 60% диоксидом углерода, и в результате газовый состав клеточной структуры меняется.

Этот эффект наглядно демонстрируется данными, приведенными в табл. 4.

3. Третьим путем является снижение температурных порогов извлечения масла. Этот прием снижает переход в масло фосфолипидов и металлов перемем-

Таблица 3

Характеристика пористой системы ядра подсолнечника в зависимости от влажности

Влажность ядра, %	Объемная плотность, г/см ³	Объем пор, г/см ³	Площадь поверхности пор, м ² /г	Пористость общая, %
3,8	0,924	67,05	10,10	6,19
8,5	0,978	46,01	6,81	4,51
10,5	1,064	45,06	7,97	4,86

Влияние способов подготовки семян к извлечению масла на его качество

Способ подготовки семян	Способ обработки	Объем пор, мм ³ /г	Перекисное число, ммоль акт. O ₂ /кг
Исходные семена	–	85	0,5
Семена без предварительного нагрева	Экструзия в присутствии воздуха в порах	85	2,5
Измельченные семена без предварительного нагрева	Экструзия в присутствии воздуха в порах	204	6,0
Семена прогретые при температуре 60°C	Экструзия в отсутствии воздуха в порах	90	0,5

Таблица 5

Показатели качества масел, полученных по традиционной технологии и при температуре ниже 60°C

Технология	К.ч., мг/КОН/г	П.ч., моль акт. O ₂ /кг	Δ П.ч., моль акт. O ₂ /кг	Аниз. число, у.е.	Δ Аниз. число, у.е.	Содержание токоферолов, мг/кг	Содержание фосфолипидов	Содержание Fe, мг/кг
Традиционная технология	0,8	5,4	0,21	0,35	0,05	82	0,45	0,9
Отжим при температурах ниже 65°C	1,0	0,15	0,07	0,14	0,02	94	0,10	0,3

ной валентности (в частности железа), что также отражается на кинетике окисления масла на всех стадиях технологических обработок и последующего хранения масла (табл. 5).

Прессование в сочетании с экстрагированием (метод форпрессования–экстракции – сегодня основной метод извлечения масла из маслосодержащего материала растительного происхождения). Он будет совершенствоваться за счет сочетания низкотемпературного форпрессования и экстракции, возможно с применением CO₂ экстрагирования [5, 6].

Исследованиями Г.Е.Мельника [7] установлена возможность извлечения масла из семян как сверхкритическим диоксидом, так жидким диоксидом углерода в докритическом состоянии.

Наиболее перспективным является применение жидкого диоксида углерода, так как диапазон температур, при котором применяется жидкий диоксид углерода достаточно широк и позволяет извлекать компоненты из маслосодержащего материала как в минусовой, так и плюсовой области температур. Технологический процесс извлечения масла жидким диоксидом углерода осуществляется при высоком давлении (350 бар) при низкой температуре (40°C). При таком извлечении масло имеет более высокий выход и низкое перекисное число.

Наибольшую отдачу от применения этого метода для интенсификации отжима масла имеет прессова-

ние в шнековом маслопрессе в режиме холодного прессования.

Применение этого метода позволяет повысить выход прессового масла и улучшить качество продуктов – масла и жмыха.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Choe E., Min D.B.* Mechanism and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Safety*. 2006. V. 5. P. 169–186.
2. *Choe E., Min D.V.* Mechanisms of antioxidants in the Oxidation of Foods. *Comprehensive Reviews in Food Safety*. 2009. V. 8. P. 345–358.
3. *Ладыгин В.В.* Конструирование оксистабильных композиций растительных масел: автореф. ... дисс. канд. наук. Краснодар. 2015. 24 с.
4. *Лисицын А.Н., Быкова С.Ф., Григорьева В.Н.* Научные основы инновационных технологий переработки маслосодержащего сырья // *Вестник ВНИИЖ*. 2013. № 2. С. 14–21.
5. *Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Лишаева Л.Н.* Перспективы развития масложировой отрасли // *Вестник ВНИИЖ*. 2016. № 1–2. С. 81–86.
6. *Лисицын А.Н., Григорьева В.Н.* Научно-обоснованные тенденции переработки масличного сырья // *Вестник ВНИИЖ*. 2015. № 1–2. С. 5–16.
7. *Мельник Г.Е., Волков С.М.* Применение технологий экстрагирования сверхкритическим диоксидом углерода для извлечения подсолнечного масла // *Вестник ВНИИЖ*. 2016. № 1–2.

НОВЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ МАСЛОЖИРОВОГО СЫРЬЯ В РОССИИ

Сообщение 2

КЛИМАТО-ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ МАСЛОЖИРОВОГО СЫРЬЯ

Докт.техн.наук **А.Н.ЛИСИЦЫН**,
канд.техн.наук **В.Н.ГРИГОРЬЕВА**,
канд.техн.наук **В.Н.МАРКОВ**

ВНИИЖир

Реферат

В статье рассмотрена климато-географическая теория С.Л.Иванова о маслообразовательном процессе и преимуществах России по созданию различных масличных культур с целевым составом жирных кислот. Особое внимание уделено культурам рапса и льна, как наиболее перспективных для увеличения экспорта масел и снижения импортзамещения.

Ключевые слова: маслообразовательный процесс, масличные культуры, рапс, лен, климатическая теория.

Abstract

The article considers the climatic and geographical theory of S.L.Ivanov on the synthesis of the oil-forming process and the advantages of Russia in the creation of various oilseeds with the desired composition of fatty acids. Special attention is paid to rapeseed and flax crops as the most promising for increasing the export of oils and reducing import substitution.

Key words: oil-forming process, oilseeds, rape, flax, climatic theory.

Помимо совершенствования технологий извлечения масел необходимо изменять структуру посевов масличных семян [1].

Сегодня, в условиях санкций и кризисной ситуации в России, требуется осуществлять посевы таких масличных культур, которые могут повысить экспортную составляющую масложировой отрасли и снизить импорт масел.

В 30-х годах прошлого столетия профессором С.Л.Ивановым была выдвинута теория, согласно которой образование основных веществ в растении находится под влиянием внешних климатических условий. Автор, исследуя условия маслообразовательного

процесса, установил климато-географическую зависимость образования жирных кислот в растениях: если внешнего тепла при развитии семени много, то накапливаются низкомолекулярные насыщенные кислоты и из ненасыщенных главным образом олеиновая кислота. Там, где внешнего тепла недостаточно – в суровом северном континентальном климате и высокогорных районах – накапливаются высокомолекулярные ненасыщенные кислоты, главным образом линоленовая кислота, дающая при прорастании семян значительное количество калорий [2].

Поскольку при продвижении посадок от тропиков к северу количество внешнего тепла снижается его недостаток восполняется калориями, выделяющимися в реакциях распада ненасыщенных жирных кислот.

Линоленовая кислота, обладающая высокой теплопроводной способностью повышает холодостойкость растения, ее накоплению способствуют осенние низкие температуры.

С.Л.Ивановым установлено, что схема маслообразовательного процесса укорачивается при продвижении посевов от арктической зоны к экватору; в результате отсекается синтез более ненасыщенных жирных кислот. Процесс синтеза масел удлиняется также по мере поднятия посевов над уровнем моря. В южном климате и в незрелых стадиях созревания семян в северных регионах вырабатываются более однообразные смеси триацилглицеринов, а в горных регионах юга и арктических районах смеси триацилглицеринов разнообразнее.

По мнению С.Л.Иванова, районами для образования масла с высоким содержанием линоленовой кислоты в России можно считать северные районы с выше линии Москва–Нижегород: Уфу, Омск, Красноярск.

Установленное им правило дает возможность безошибочно судить о характере, составе и технической пригодности растительных масел, регулировать маслообразовательный процесс в семенах не на генетическом уровне и получать семена с заданным составом жирных кислот и соответственно триацилглицериновым составом, высевая их в определенные сроки в соответствующих климато-географических районах.

Установленное им географическое правило и приведенные закономерности определяют структуру торговых потоков растительных масел на мировом рынке. В условиях РФ – стране жидких масел, состав жирных кислот и триацилглицеринов в маслах разнообразнее, чем в Западных и Южных странах, что является отличительной особенностью качества растительных масел, получаемых из российских масличных семян. В указанных особенностях маслообразовательного процесса кроются конкурентные преимущества России, так как в мире нет свободных территорий с таким диапазоном возделывания мас-

личных культур. Кроме того, глобальное потепление климата и сокращение вегетационного периода расширяют ареал выращивания масличных культур и увеличивают потенциал России. Это позволяет только в нашей стране производить масла с регулируемым составом не только жирных кислот и соответственно триацилглицеринов, но и белка. Производимые в России масличные культуры могут служить источником как насыщенных, так и ненасыщенных жирных кислот: подсолнечник – либо линолевой, либо олеиновой, либо пальмитиновой и стеариновой; лен – либо линоленовой, либо линолевой; в состав рапса, сафлора и других представителей семейства капустных входят множество ненасыщенных жирных кислот.

Таким образом, важной задачей отрасли является увеличение посевов таких масличных культур, которые, с одной стороны, позволят повысить экспортную составляющую России, с другой – осуществить импортзамещение традиционно ввозимых в Россию [3].

Поэтому актуальной задачей, стоящей перед масложировой отраслью, является увеличение посевов масличных культур с разнообразным составом жирных кислот как насыщенных (пальмитиновой), так и ненасыщенных, в частности – линолевой кислоты [4, 5]. Источником линолевой кислоты для Европы, Африки, Азии служит подсолнечное масло, экспортируемое в основном из России и Украины. Источниками олеиновой кислоты в Европе являются оливковое масло, высокоолеиновый рапс и другие крестоцветные, новые сорта сои, жидкая фракция пальмового масла, североамериканское подсолнечное масло олеинового типа и аргентинское подсолнечное масло с высоким содержанием олеиновой кислоты и сниженным на 19–20% уровнем линолевой кислоты. Основным же источником линоленовой кислоты для мирового сообщества и для России служит лен масличный.

Уровень селекционной работы, проводимой во ВНИИМКе позволил создавать сорта и гибриды с различным содержанием олеиновой, линолевой, пальмитиновой кислотами, защищенные от окисления заданным количеством и полным изомерным комплексом токоферолов, в количестве эффективном для стабилизации масла от окисления для непосредственного употребления в пищу и использования в ряде отраслей пищевой промышленности.

Так, селекционерами ВНИИМКа путем биосинтеза созданы сорта подсолнечника:

- высокоолеиновые с содержанием олеиновой кислоты сопоставимым с оливковым маслом (~90%);
- высокотокоеферольные, с широким диапазоном изомерных форм токоферолов (полный набор изомерных форм);
- с низкой активностью гидролитического фермента – липазы;

– высокопальмитиновые.

Использование масел из этих сортов семян позволяет отказаться от импорта оливкового и пальмового масел, снизить использование специальных жиров, полученных на основе гидрированных масел.

Сорта высокоолеинового подсолнечника в сочетании с измененным изомерным составом токоферолов в сторону повышения содержания γ -токоферолов позволяет применить масло, извлеченное из таких семян в производстве термически обрабатываемых продуктов, в частности в кулинарии, при жарении во фритюре.

Полученные селекционерами ВНИИМКа семена устойчивы к болезням, что позволяет не применять гербициды в процессе роста и развития растения, а масла, полученные из таких семян, не требуют применения высокотемпературной дезодорации для удаления их, что в свою очередь обеспечит высокое качество масел.

Перспективными культурами для России являются, помимо выше перечисленных, производство и переработка масличных семян рапса и льна [5, 6].

Оценка тенденций производства рапса в России и мире показывает, что только Канада, Финляндия, Индия и Китай возделывают рапс для использования в пищевых целях.

Культура рапса хорошо приспособлена к произрастанию в зонах с умеренным климатом. Ее урожай формируется при сравнительно низких температурах (5–6°C). Суточный прирост зеленой массы составляет 0,5 т/га. За короткий промежуток времени рапс способен дать высокий урожай при относительно низкой теплообеспеченности. Так, вегетационный период до фазы цветения у озимого рапса составляет 55–40 дней, при летних сроках сева у ярового рапса – 50–60 дней. Потребность в тепле у озимого рапса составляет 400°C и у рапса ярового от 600 до 900°C.

Для семян рапса характерно высокое содержание масла (40–45%), 18–22% белка (белки хорошо сбалансированы по аминокислотному составу, 5% из общего количества аминокислот приходится на долю серосодержащих аминокислот), 5–7% клетчатки, 0,2–1,2% фосфолипидов, которые характеризуются повышенным содержанием негидратируемых форм. Особенностью семян рапса является высокое содержание пигментов группы хлорофиллов (10–15 мг/кг).

Присутствие этих компонентов требует их выведения из масла, так как хлорофиллы являются фотосенсибилизаторами, генерирующими образование синглетного кислорода, вызывающего окисление масел и снижающего его стабильность при переработке и хранении.

К семенам рапса, идущим на получение пищевых масел, предъявляют требования по содержанию в них эруковой кислоты и тиоглокозидов. Содержание эруковой кислоты в триацилглицеринах масла лимитируется.

Крестоцветные семена являются не только высокомасличными, но также и высокобелковыми. При этом получаемые масла из низкоэруковых сортов семян крестоцветных могут быть использованы для пищевых целей, а жмыхи и шроты – без ограничений в кормопроизводстве.

В составе белков шрота преобладающими являются водо- и солерастворимые фракции, что обеспечивает их питательную (кормовую) ценность. Жмыхи и шроты имеют среднее содержание белка 35–40%. В их составе также преобладают водо- и солерастворимые фракции, что и обеспечивает их питательную (кормовую) ценность. Разработанные в мире технологии получения пищевых изолятов и концентратов белков из семян рапса основываются на использовании в качестве исходного сырья «00» сорта рапса. Первый завод по производству концентратов рапса (содержание белка до 65%) пущен в Канаде (производительность 5000 т/в год).

Тостированный шрот широко используется в производстве комбикормов, предназначенных для различных видов сельскохозяйственных животных и птицы.

Рапсовое масло, предназначенное для пищевых целей и производства продуктов из него, подвергают рафинации, дезодорации, гидрированию.

Сегодня уже доказано, что селекцией можно получать масличные семена рапса с заданным составом жирных кислот. Например, модификация состава масла рапса, без применения генной инженерии, методом направленной селекции в сторону образования триацилглицеринов, содержащих лауриновую кислоту, можно заменить кокосовое и пальмоядровое масло в производстве мыла, моющих средств и других продуктов; таким же путем можно получать сорта рапса с повышенным содержанием стеаратов в масле, что позволит его использовать в производстве маргаринов и шортингов, не содержащих трансизомеризованных жирных кислот; можно получить масло рапса, содержащее триацилглицерины со средней длиной цепи для использования в лечебном и лечебно-профилактическом питании и т. д.

Последние исследования в области питания заострили внимание на относительной пищевой ценности масел крестоцветных, в частности рапсового, содержащих такие полиненасыщенные жирные кислоты, как линолевая и линоленовая. Биологическая роль последних связана с обеспечением структурно-функциональных характеристик биологических мембран, участием в функционировании иммунной, нервной и сердечно-сосудистой систем. Эти кислоты участвуют в синтезе ферментных комплексов, контролирующих концентрацию триацилглицеринов и холестерина в сыворотке крови. Поэтому показатель ПНЖК на мировом рынке пищевых растительных масел стал приоритетным критерием их качества. Пищевые масла с высоким уровнем этого пока-

зателя пользуются все большим спросом.

Сегодня относительно новым направлением является использование в составе комбикормов растительных масел с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот.

Исследования по кормлению свиней кормом с вводом растительных масел с достаточно высоким содержанием олеиновой кислоты (подсолнечное, рапсовое, пальмовое) показало, что увеличивается ее содержание во внутримышечном и спинном жире, что благоприятно как для стабильности самого жира, так и для его физиологических свойств, так как олеиновая кислота не только имеет более высокую стабильность к окислению при высоких температурах, но и оказывает благоприятное воздействие на сердечную мышцу. В последнее время установлено, что она обладает и антиканцерогенными свойствами.

Установлено, что при введении в корм рапсового и льняного масел, богатых линоленовой кислотой и с меньшим содержанием линолевой, снижаются различия в соотношении ω -6 и ω -3-кислот, что важно для предотвращения атеросклероза.

Установлено также, что использование растительных масел в составе комбикормов для кормления животных в период откорма вызывает изменение окислительной стабильности мяса, особенно при длительном хранении. При добавлении в корм только 3% ненасыщенных растительных масел снижается содержание холестерина высокой плотности в плазме крови.

Другой важной сельскохозяйственной культурой многоцелевого назначения традиционно возделываемая в России и используемая для получения высококачественного волокна и масла, пригодного как для пищевых, так и для технических целей (производство пленкообразующих веществ – олифы, лаков, красок) является лен [4].

В настоящее время производство культуры льна распространено между Приволжским ФО (почти 36% от суммарных посевных площадей по РФ), Южным ФО (более 25%), Северо-Кавказским ФО (почти 21%) и Сибирским ФО (почти 18%).

В целом по России наблюдается рост посевных площадей под льном масличным с 11,5 тыс. га в 2002 г. до более 530 тыс. га в 2012 г.

Высокий спрос на масличный лен на мировом рынке, прибыльность его выращивания и возможность в климатических условиях России получать высокие урожаи позволяет прогнозировать дальнейшее расширение посевных площадей, стабилизацию урожайности в среднем по России на уровне 10–11 ц/га и рост валового сбора к 2020 г. до 220 тыс. т [7].

Семена льна содержат 45–55% масла, являющегося богатым источником высоконенасыщенного масла с высоким содержанием линолевой (~20%) и линоле-

новой (~60%) кислот и около 30% белков по аминокислотному и фракционному составу не уступающие белкам подсолнечника, 45% которых составляют водорастворимые. В семенах содержится до 80 мг токоферолов, 0,5% стеролов, 4–13% клетчатки, до 0,7% фосфолипидов и 0,1–0,5% цианглюкозида линамарина и 5–11% слизистых веществ – моносахаридов, применяемых в косметике и медицине.

Линамарин может под действием ферментов расщепляться с образованием глюкозы, синильной кислоты и ацетона.

Однако присутствие в семенах незначительных количеств декстрозы и мальтозы и применение специальных технологий переработки может предотвратить его расщепление и образование синильной кислоты.

В семенах присутствуют высокоактивные ферменты: липаза, фосфолипаза, протеаза, линаза.

Основной компонент масла – линоленовая кислота – является наиболее ненасыщенной, что определяет высокую биологическую ценность масла и способность к быстрому высыханию. Последнее делает льняное масло практически незаменимым в производстве красок и других антикоррозионных покрытий, а также высококачественного линолеума. Однако высокое содержание ее в масле приводит к его нестабильности к окислению, вызывающему быстрое

окисление и прогоркание и, соответственно, ограничивающего сроки его использования для пищевых целей.

В последние десятилетия за рубежом (Австралия, Канада, Франция и др.) широко ведутся селекционные работы по созданию низколиноленовых сортов льна для производства пищевого льняного масла как источника ω -3 жирных кислот, поскольку спрос на пищевое льняное масло в мире очень высок и рынок потребления такого масла ежегодно растет [8].

Селекционерами Австралии выведен и районирован сорт Иволга, содержащий в масле 30% линоленовой кислоты, и сорт Лиол с содержанием этой кислоты 5%.

В настоящее время учеными ВНИИМК создан и передан в систему госсортоиспытания отечественный низколиноленовый сорт льна Сюрприз с содержанием линоленовой кислоты в масле 2,3–4,0% в зависимости от условий произрастания растения. Доля линолевой кислоты составляет в масле этих семян 62,6–66,9% против 12,4–13,4%, олеиновой кислоты 19,7–23,5% против 14,3–22,4% у обычных сортов (по данным ВНИИМК). Соотношение линолевой к линоленовой кислоте в нем составляет 10:1, что является физиологически оптимальным, что говорит о возможности его непосредственного использования в пищевых и лечебно-профилактических целях.

Таблица 1

Жирынокислотный состав масел из семян рапса современных сортов

Наименование жирной кислоты, символ	Массовая доля жирной кислоты, % к сумме				
	Сорт				
	Высокоэруковое	Озимый рапс		Яровой рапс	
		Дракон	Метеор	Крис	Галант
Миристиновая C _{14:0}	–	0,20	0,15	0,31	0,25
Пальмитиновая C _{16:0}	2,8	3,45	4,10	5,88	4,23
Стеариновая C _{18:0}	0,9	1,29	2,24	3,05	2,67
Олеиновая C _{18:1}	19,5	67,88	69,15	67,29	69,18
Линолевая C _{18:2}	13,0	19,78	15,87	15,05	15,71
Линоленовая C _{18:3}	8,4	3,27	4,01	3,85	3,03
Арахидиновая C _{20:0}	Сл.	0,94	1,06	1,20	0,95
Гондоиновая C _{20:1}	9,9	0,57	0,73	0,34	0,45
Эйкозодиеновая C _{20:2}	0,4	0,10	0,13	0,12	0,15
Бегеновая C _{22:0}	0,2	0,45	0,54	0,63	0,52
Эруковая C _{22:1}	51,8	1,87	1,69	2,01	2,57
Докозодиеновая C _{22:2}	–	0,10	0,10	0,10	0,10
Лигноцериновая C ₂₄	–	0,10	0,23	0,17	0,19
Σ-насыщенных	3,9	6,43	8,32	11,24	8,81
Σ-мононенасыщенных	81,2	70,32	71,57	69,64	72,20
Σ-полиненасыщенных	14,9	23,25	20,11	19,12	18,99

Жирнокислотный состав льняных масел различных сортов

Наименование жирных кислот	Традиционное льняное масло		Низколиноленовое льняное масло (динола)	
	типичное	ГОСТ 30623-98	Сорт 1	Сорт 2
Пальмитиновая C _{16:0}	5,8	5,4–11,3	6,5	6,4
Пальмитолеиновая C _{16:1}	0,1	до 0,1	0,1	0,1
Стеариновая C _{18:0}	4,4	2,5–8,0	5,2	3,6
Олеиновая C _{18:1}	20,2	13,0–36,0	20,5	13,7
Линолевая C _{18:2}	15,7	8,3–30,0	61,3	73,9
Линоленовая C _{18:3}	53,5	30,0–67,0	6,0	2,0
Арахидиновая C _{20:0}	0,1	0,4–1,0	0,1	0,1
Гондоиновая C _{20:1}	0,1	–	0,2	0,1
Бегеновая C _{22:0}	0,1	до 0,5	0,1	0,1

В современных условиях, когда каждая возделываемая культура должна давать максимальный доход и обладать высокой конкурентоспособностью на внутреннем внешнем мировом рынке, ставятся новые задачи перед селекцией льна масличного.

Устойчивость к окислению масла, полученного из низколиноленовых сортообразцов льна, в целом в 5–10 раз выше по сравнению с традиционным льняным маслом и почти в два раза превосходит обычное подсолнечное масло.

Наличие мощных антиоксидантов в семенах льна сортов современной селекции обуславливает высокий уровень окислительной стабильности льняных масел в процессе хранения, несмотря на значительное количество ПНЖК и, прежде всего, линоленовой кислоты в их составе и пигментов группы хлорофиллов.

Современные достижения селекционной науки, в частности работы ВНИИМК, позволяющие в определенной степени решать проблему изменения соотношения жирных кислот в масле семян льна масличного селекционными методами, дают возможность производства принципиально новых продуктов – низколиноленового льняного масла, обладающего высоким уровнем устойчивости к окислению и физиологической полноценностью.

Инновационным в переработке льна является применение вариантов технологий в зависимости от содержания линоленовой кислоты и направлений использования масла [8].

Технологии различаются по применяемым температурным режимам, подготовке жмыха к экстракции, оборудованию.

Учитывая высокую масличность семян льна всех сортов (до 50 и выше), переработку их целесообразно осуществлять по технологической схеме прессования – экстракция.

При подготовке семян к извлечению масла учитываются знания их капиллярно-пористой структуры

и применяются условия, не допускающие разрушения масличных сферосом до начала извлечения масла.

Образование синильной кислоты и снижает окисление извлекаемого масла.

Льняное масло отличается от масла семян других масличных культур повышенным содержанием слизи (до 0,5%), что в значительной степени затрудняет процессы очистки масла.

Жмых, полученный из различных сортов льна, имеет приблизительно одинаковую масличность 19–20%, однако обладает нестойкой структурой и при транспортировке его транспортными элементами количество мелкой (проход через сито с диаметром 3 мм) возрастает до 10–12%. Повышенное количество мелкой фракции значительно снижает эффективность процесса экстракции во всех типах современных экстракторов.

Положительный эффект гранулирования жмыха достигается за счет создания пористой структуры гранул, способствующей проникновению растворителя в материал и повышению проницаемости экстрагируемого слоя в экстракторе.

В настоящее время масложировая отрасль в состоянии переработать на МЭЗах семена льна в любых количествах с применением новейших способов переработки.

В заключение необходимо отметить, что низколиноленовое льняное масло имеет еще один плюс.

По жирнокислотному составу оно близко к классическому подсолнечному маслу. С учетом проблем по заболеваниям подсолнечника при его росте, развитии и созревании белой и серой гнилями, что снижает его урожайность и качество масла, производство семян масличного низколиноленового льна для получения масла может быть альтернативой подсолнечнику, особенно при неблагоприятных погодных условиях.

Льняное низколиноленовое масло может служить источником ω -3 жирных кислот в растительных маслах смесях, а масло с оптимальным физиологическим соотношением ω -6: ω -3 10:1 может самостоятельно применяться не только для пищевых, но и для лечебно-профилактических целей.

Необходимо отметить, что наряду с созданием сортов льна со средним и низким содержанием линоленовой кислоты, необходимо сохранять и классические сорта.

Примером такой необходимости может служить разработка безруковых сортов семян рапса и горчицы. В результате утерян высокоэруковый сорт рапса, необходимый для использования в технических целях.

Таким образом, достижения в области селекции и семеноводства семян крестоцветных, создание сортов, хорошо произрастающих в умеренном климате, высокие урожаи, практически отсутствие дополнительной агротехнической обработки, короткий вегетационный период и хорошая холодоустойчивость, высокая пищевая и кормовая ценность масла и белков семян этих культур позволяют определить их перспективность и необходимость повышения внимания к нему, целесообразности увеличения их посевных площадей, особенно в регионах Урала, Сибири и северных районах нашей страны, являющихся зонами рискованного земледелия для некоторых масличных культур, в частности подсолнечника. Это позволит расширить и укрепить сырьевую базу маслосебяющих предприятий этой зоны, приблизить последние к непосредственным местам производства сырья, сократить затраты на транспортирование из других регионов и хранение масличного сырья, организовать переработку рапса в промышленных масштабах, снизить себестоимость продукции, расширить ассортимент растительных масел

со сбалансированным составом и высокой пищевой ценностью для организации здорового питания населения, что создает несомненную маркетинговую и коммерческую перспективу для производителей.

Это будет также экспортным материалом пищевого назначения для вывоза в Индию, Китай и другие страны, использующие пищевое рапсовое масло.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьева В.Н., Лисицын А.Н., Лишаева Л.Н. Современное состояние производства и использования продуктов переработки масличного сырья // Вестник ВНИИЖ. 2014. № 2. С. 5–15.
2. Иванов С.Л. Климатическая теория образования органических веществ. М., 1961. 87 с.
3. Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Лишаева Л.Н. Актуальные вопросы импортзамещения в масложировой промышленности // Вестник ВНИИЖ. 2015. № 1–2. С. 55–60.
4. Лукомец В.М., Зеленцов С.В., Кривошльков К.М. Перспективы и резервы расширения производства масличных культур в Российской Федерации // Масличные культуры. Научно-технический бюллетень Всероссийского научно-исследовательского института масличных культур. 2015. Вып. 4 (164). С. 81–102.
5. Лукомец В.М., Кривошльков К.М. Состояние и перспективы формирования у стойчивого сырьевого сектора масложировой индустрии России // Масложировая промышленность. 2015. № 1. С. 11–16.
6. Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Лишаева Л.Н. Рапс – высокомасличная культура многоцелевого назначения // Вестник ВНИИЖ. 2015. № 1. С. 5–12.
7. Колотов А.П., Синякова О.В. Лен масличный – перспективная культура для Свердловской области // Агропромышленная политика России. 2013. № 3. С. 36–38.
8. Лисицын А.Н., Григорьева В.Н., Лишаева Л.Н. Инновационные направления в производстве и переработке льна // Вестник ВНИИЖ. 2013. № 1. С. 13–19.



Рафинация и гидрогенизация масел и жиров. Производство маргарина

УДК 665.11

Abstract

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ С ПОМОЩЬЮ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ СИСТЕМЫ

Канд.хим.наук С.М.ВОЛКОВ,
И.А.ЛИСИЦЫНА

ВНИИЖиров

Докт.техн.наук А.В.ФЕДОРОВ,
Ю.А.ПОЗДЕЕВА, Е.А.ЕЛОВЕГИНА

Университет ИТМО

Докт.хим.наук Д.О.КИРСАНОВ,
канд.хим.наук ЛЕГИН

СПбГУ

Реферат

В данной статье представлены результаты измерения разности потенциалов жиросодержащих водно-спиртовых эмульсий пищевых растительных масел (ПРМ) с помощью мультисенсорной системы. На основании проведенных измерений были рассчитаны суммарные значения стандартных отклонений средних арифметических численных значений потенциалов сенсоров, принятых в качестве критериев воспроизводимости результатов измерений. Полученные значения критериев воспроизводимости позволили оптимизировать состав компонентов жиросодержащей водно-спиртовой эмульсии, условия кондиционирования и отмывки сенсоров. При этом была оптимизирована методика расчета этих критериев воспроизводимости за счет исключения результатов стадии кондиционирования. Полученные данные позволили установить наличие существенного влияния на воспроизводимость измерений температуры, при которой проводятся исследования, а также способа получения образцов ПРМ.

Ключевые слова: мультисенсорная система, пищевые растительные масла, электрохимические свойства.

This article presents the results of measuring the potential difference of fat-containing alcohol-introduced emulsions of edible vegetable oils (PPR) using a multi-sensor system. Based on the measurements, the total values of the standard deviations of the arithmetic mean values of the potentials of the sensors, taken as criteria for the reproducibility of the measurement results, were calculated. The obtained values of the reproducibility criteria allowed to optimize the composition of the components of the fat-containing water-alcohol emulsion, conditioning and washing conditions of the sensors. At the same time, the methodology for calculating these reproducibility criteria was optimized by eliminating the results of the conditioning phase. The obtained data made it possible to establish the presence of a significant effect on the reproducibility of the temperature measurements at which the studies are being carried out, as well as the method for obtaining the PRM samples.

Key words: multisensory system, edible vegetable oils, electrochemical properties.

Данные о свойствах гомогенных и гетерогенных твердых и жидкофазных систем, полученные при помощи различных технических устройств, работающих на фундаментальных физических принципах, имеют важное прикладное значение. В производстве продуктов питания и в частности масложировой отрасли такого рода информация используется как для контроля параметров технологических потоков, так и для контроля динамики изменения потребительских свойств готовой продукции [1, 2, 3].

Широкое распространение в пищевой промышленности получили спектральные методы, такие как спектрофотометрия, ИК-, ЯМР-спектроскопия, а также метод ядерной магнитной релаксации и др., используемые для экспресс-контроля качества производимой продукции [1, 3]. Однако в случаях необходимости обнаружения целевых компонентов, доля которых существенно ниже основной массы базовых компонентов в анализируемых многокомпонентных системах, эффективность данных методов снижается.

Известны также методы контроля качества пищевых продуктов, основанные на измерениях электрохимических свойств жидкофазных систем в том числе и растворов, содержащих пробы образцов продуктов питания, при помощи электродов. Потенциометри-

ческое титрование используется для определения кислотного и перекисного чисел при анализе качества пищевых растительных масел (ПРМ) [1, 4, 5]. Имеются исследования, в которых качество ПРМ определяется при помощи вольтамперометрического метода. То есть, потенциометрический метод в данной форме является косвенным способом определения кислотного и перекисного чисел, для реализации которого требуется значительное количество безвозвратно расходуемых материалов. Более того, при проведении длительных серий аналитических определений качества ПРМ, эффективность функционирования электродов, выполненных из благородных металлов, заметно снижается. Это обусловлено пассивацией их поверхности активными компонентами ПРМ. При этом замена этих электродов требует существенных затрат в сравнении со стоимостью самого прибора.

Кроме того, при определении окислительной стабильности ПРМ проводятся измерения электропроводности дистиллированной воды, абсорбирующей летучие продукты окисления образцов [6].

Проведены также исследования электрофизических свойств ПРМ, а именно, их диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости в детектирующих ячейках различной конструкции «как можно большего объема» в которых электромагнитное поле воздействует на образцы ПРМ с частотой от 1 кГц до 100 кГц. Определяемые при этом характеристические частоты и характеристические активные проводимости использовались в качестве изменяющихся параметров, по которым определялась «глубина очистки масла» [7].

В работе [8] измерялись амплитуды переменного тока в конденсаторе объемом около 10 миллилитров, в котором находился образец исследуемого растительного масла. При этом амплитуда подаваемого тока изменялась в интервале 4–12 В, а частота – в интервале 0,5 – 3500 Гц. Полученные данные подвергались преобразованию Фурье. При этом обнаружена зависимость величины амплитуды тока, а также амплитуд Фурье-спектров различных образцов подсолнечного масла от содержания олеиновой кислоты в триглицеридах ПРМ.

Наиболее интенсивное развитие для определения состава многокомпонентных жидкофазных систем в том числе и в сфере анализа качества пищевой продукции за последние годы получил метод мультисенсорной потенциометрии, принципы реализации которого применительно к широкому кругу аналитических задач изложены в работе [9]. Для определения параметров были проведены исследования [10] образцов ПРМ с использованием массива электродов, выполненных по технологии и из материалов, представленных в [11, 12]. На модельной установке были получены численные значения разности потенциалов между электродом сравнения и каждым из

электродов массива в водно-спиртовом экстракте анализируемого образца растительного масла. После математической обработки экспериментальных данных с использованием методов формального независимого моделирования аналогий классов линейного дискриминантного анализа [13] были созданы математические модели, позволяющие на основе экспериментальных данных различать образцы прогорклого и товарного растительных масел.

Для образцов оливкового масла были проведены аналогичные измерения с использованием массива сенсоров с целью определения зависимости между качественным составом этих масел и местом произрастания масличных культур [14, 15]. Полученные результаты показывают высокую эффективность использованного метода мультисенсорной потенциометрии для определения индивидуальных характеристик исследованных образцов оливковых масел.

Неоспоримыми преимуществами мультисенсорной потенциометрии при условии решения задач подбора эффективного массива сенсоров, их кондиционирования и отмывки является относительно быстрое проведение измерений, высокая чувствительность к широкому спектру аналитов в образцах продуктов питания. Причем для проведения анализа методом мультисенсорной потенциометрии по сравнению с другими известными методами требуется существенно меньшее количество пробы, а используемые растворители могут быть легко регенерированы для повторного использования. При этом высокая эффективность при сравнительно невысокой стоимости оборудования, программного обеспечения и используемых расходных материалов при их малом ассортименте делает этот метод коммерчески привлекательным. Вышеизложенные преимущества метода мультисенсорной потенциометрии объясняют взрывной характер роста и высокий рейтинг публикаций в данной сфере научных исследований.

На предварительном этапе программы исследований эффективности использования мультисенсорной потенциометрии для прямого, совместного определения нормируемых показателей качества ПРМ был сформирован массив из 12 электродов, изготовленных с использованием технологий [9, 11, 12, 16]. На основе этого массива была собрана модельная установка [9] для проведения измерений разности потенциалов. В ходе предварительных исследований образцов подсолнечного масла были определены условия кондиционирования, отмывки электродов и подбора концентраций компонентов маслосодержащей водно-спиртовой эмульсии. В качестве спиртового компонента эмульсии использовался изопропиловый спирт в соотношении с водой в интервале соотношения объемных % 40:60–60:40. Содержание анализируемого образца растительного масла в водно-спиртовой эмульсии не превышало 0,5 (%об).

Измерения проводились при комнатной темпера-

туре в различные сезонные периоды. При этом температура помещения, в котором производились измерения, колебалась от 17 до 22°C. Такого порядка колебания температур при проведении измерений разности потенциалов однофазных растворов аналитов методом мультисенсорной потенциометрии считаются допустимыми, поскольку относительное отклонение численных значений разности потенциалов, рассчитанное по уравнению Никольского (1) [9, 11] в случае изменения температур на 5–10°C, оказывается существенно ниже отклонения численных значений разности потенциалов, измеренных для параллельных проб в известных исследованиях.

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} (\alpha_i + \sum K_{ij} (a_j)^{z_j/z_i}), \quad (1)$$

где E – разность потенциалов (эВс) электрохимической ячейки, состоящей из электрода сравнения и ИСЭ; E^0 – стандартный потенциал; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; z_i и z_j – заряды основного и мешающего ионов соответственно; K_{ij} – коэффициент селективности ИСЭ к основному иону i в присутствии мешающего иона j .

Очевидно, что состояние аналита в гетерофазной системе, каковой и являются исследуемые в настоящей работе жиросодержащие водно-спиртовые эмульсии, существенно отличается от его состояния в однофазном растворе, для которого предложено уравнение Никольского (1). Следовательно, фактор изменений температуры помещения должен быть учтен при анализе экспериментальных данных.

Для исследования свойств маслосодержащих водно-спиртовых эмульсий были выбраны образцы рафинированного и нерафинированного подсолнечного масла, рафинированного рапсового масла и нерафинированного горчичного масла. Жирнокислотный состав исследованных образцов ПРМ представлен в табл. 1. Данные по жирнокислотному составу в табл. 1 были получены в соответствии с нормативной документацией на газожидкостном хроматографе «Bruker-436GS» с использованием капиллярной колонки длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и активной фазой на основе полиэтиленгликоля.

Кондиционирование массива электродов в водно-спиртовой эмульсии анализируемого образца ПРМ производилось в течение 10 мин. Измерения разности потенциалов выполнялись в автоматическом режиме в течение 2–3 мин через каждые 3 сек. При этом последние десять численных значений разности потенциалов для каждого сенсора в каждой из проб фиксировались, а затем для них определялось среднее арифметическое, после чего вычисляли стандартные отклонения средних арифметических параллельных проб каждого из сенсоров. После этого сенсорный массив и электрод сравнения поочередно промывался гексаном, раствором ПАВ и дистиллированной во-

дой. После стадии кондиционирования приготавливали четыре одинаковые пробы маслосодержащей эмульсии на основе определенного образца ПРМ для проведения четырех параллельных измерений разности потенциалов. Фиксирование измерений разности потенциалов и расчеты в четырех параллельных пробах проводились аналогично стадии кондиционирования. После проведения измерений массив электродов промывался таким же образом, как и на стадии кондиционирования.

После этого вычисляли среднеарифметическое четырех среднеарифметических каждой из параллельных проб как совместно с результатами стадии кондиционирования, так и без них. Результаты вычислений среднеарифметических значений разности потенциалов (мВ) для четырех параллельных проб, а также стандартных отклонений для этих же проб с кондиционированием и без него заносились в соответствующие табл. №2–4.

Целью настоящего исследования является определение целесообразности учета численных значений разности потенциалов, полученных при кондиционировании для определения стандартного отклонения средних значений по каждому электроду массива, а также влияние качества ПРМ на стандартное отклонение численных значений среднего арифметического каждого из этих ПРМ. Полученные данные служат основанием для проведения сравнительного анализа величин суммарного стандартного отклонения, который позволяет предварительно оценить влияние технологии получения ПРМ, разновидности ПРМ, а также температурных колебаний окружающей среды, на воспроизводимость экспериментальных данных, учитываемое при планировании дальнейших исследований.

Решение задачи воспроизводимости численных значений разности потенциалов в маслосодержащих водно-спиртовых эмульсиях, измеренных методом мультисенсорной потенциометрии, является основой для эффективной реализации научной программы разработки экспресс-метода совмещенного анализа нормируемых показателей качества ПРМ.

Полученные численные значения средних арифметических разности потенциалов параллельных проб и стандартных отклонений при комнатной температуре ($17^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) с кондиционированием и без кондиционирования для образцов ПРМ, пронумерованных в соответствии с табл. 1, представлены в табл. 2–3.

Сравнение суммарных значений стандартных отклонений для одних и тех же образцов ПРМ, представленных в табл. 2–3, позволяет установить, что каждое суммарное стандартное отклонение, рассчитанное с учетом результатов измерений стадии кондиционирования в табл. 2 во всех случаях оказывается выше, чем суммарное значение стандартных отклонений, рассчитанных без учета результатов

Таблица 1

Жирнокислотный состав образцов растительных масел (относит. %)

Условное обозначение жирных кислот	Рафинированное подсолнечное масло обр. № 1%	Рафинированное подсолнечное масло обр. № 2%	Нерафинированное подсолнечное масло обр. № 3%	Нерафинированное подсолнечное масло обр. № 4%	Рафинированное рапсовое масло обр. № 5%	Нерафинированное горчичное масло обр. № 6%
C _{14:0}	–	–	0,1	–	–	0,2
C _{16:0}	6,0	6,1	6,4	6,5	4,2	3,7
C _{16:1}	0,1	–	–	–	0,2	0,2
C _{18:0}	3,6	2,2	2,8	2,2	1,8	2,2
C _{18:1}	25,5	24,5	23,7	28,1	62,4	42,2
C _{18:3}	–	0,2	0,1	–	7,8	10,4
C _{20:0}	0,3	0,2	0,3	0,3	0,6	0,7
C _{20:1}	0,3	0,1	–	0,1	1,2	3,2
C _{20:2}	–	–	–	–	0,1	0,3
C _{22:0}	0,7	0,4	0,8	0,3	0,3	0,3
C _{22:1}	–	–	–	–	0,4	4,0
C _{22:2}	–	–	–	–	–	0,2
C _{24:0}	0,2	–	0,3	–	0,1	0,2
C _{24:1}	–	–	–	–	–	0,5

Таблица 2

Средние значения потенциалов сенсоров (мВ) параллельных проб и стандартные отклонения в водно-спиртовых эмульсиях образцов ПРМ с кондиционированием при комнатной температуре (17°C±1°C)

Наименование образца	Наименование параметра	Порядковый номер электрода								
		1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Раф.подсолнечное образец № 1	Ср.знач.(мВ)	230	202	133	141	–285	96	–414	–150	–
	Станд.откл.	4	1	2	5	4	4	10	8	39
Раф.подсолнечное образец № 2	Ср.знач.(мВ)	194	168	114	131	–287	70	–369	–229	–
	Станд.откл.	15	18	24	27	18	21	42	42	208
Нераф.подсолнечное образец № 3	Ср.знач.(мВ)	180	142	109	110	–257	109	–384	209	–
	Станд.откл.	43	47	36	42	18	31	14	22	252
Нераф.подсолнечное образец № 4	Ср.знач.(мВ)	206	194	140	147	–283	114	–404	–150	–
	Станд.откл.	7	4	5	8	5	13	16	21	79
Раф.рапсовое образец № 5	Ср.знач.(мВ)	189	154	91	108	–324	72	–387	–182	–
	Станд.откл.	9	16	29	23	17	33	38	64	228
Нераф.горчичное образец № 6	Ср.знач.(мВ)	245	210	132	154	–257	103	–371	–134	–
	Станд.откл.	11	3	7	5	3	4	5	5	43

измерений разности потенциалов стадии кондиционирования в табл. 3. Это указывает на то, что структура поверхности электродов на стадии кондиционирования существенно образом меняется, относительно ее первоначального состояния. Причем эти изменения оказываются более значительными, чем изменения состояния поверхности в последующих измерениях четырех параллельных проб. Поскольку

увеличение суммарных стандартных отклонений, принятых в качестве критериев оценки воспроизводимости откликов сенсоров, в случае расчетов с кондиционированием свидетельствует о существенном снижении воспроизводимости измерений потенциалов сенсоров, то, следовательно, результаты измерений разности потенциалов при кондиционировании не следует учитывать в расчете этих критериев

Таблица 3

Средние значения потенциалов сенсоров (мВ) параллельных проб и стандартные отклонения в водно-спиртовых эмульсиях образцов ПРМ без кондиционирования при комнатной температуре (17°C±1°C)

Наименование образца	Наименование параметра	Порядковый номер электрода								Сумма
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Раф.подсолнечное образец № 1	Ср.знач.(мВ)	230	202	133	139	-283	95	-418	-53	-
	Станд.откл.	4	1	3	1	2	3	4	6	25
Раф.подсолнечное образцы № 2	Ср.знач.(мВ)	187	160	104	121	-289	61	-365	-247	-
	Станд.откл.	4	2	13	19	20	4	48	16	126
Нераф.подсолнечное образец № 3	Ср.знач.(мВ)	173	134	101	101	-261	101	-389	204	-
	Станд.откл.	47	50	36	41	18	30	11	21	254
Нераф.подсолнечное образец № 4	Ср.знач.(мВ)	207	195	138	144	-281	108	-411	-146	-
	Станд.откл.	7	3	3	4	1	7	7	22	55
Раф.рапсовое образец № 5	Ср.знач.(мВ)	151	119	64	79	-264	47	-319	-165	-
	Станд.откл.	84	7	8	7	3	8	24	25	165
Нераф.горчичное образец № 6	Ср.знач.(мВ)	250	212	133	153	-256	102	-370	-133	-
	Станд.откл.	5	2	7	5	3	4	4	5	35

воспроизводимости, для формирования более адекватных математических моделей.

Сравнение данных для различных образцов ПРМ, полученных по различным технологиям, а именно, образцов нерафинированного и рафинированного масла, показывает, что суммарные значения стандартного отклонения в обоих случаях могут изменяться в достаточно широком интервале численных значений. Так, согласно данным табл. 3, для образцов № 1 и 2 рафинированного подсолнечного масла суммарные значения стандартного отклонения составляют, соответственно, 25 и 126. Для образцов № 3 и 4 нерафинированного подсолнечного масла суммарные значения стандартных отклонений со-

ставляют, соответственно, 254 и 55. При этом суммарные значения стандартного отклонения для образца № 5 рафинированного рапсового масла составляет 165, а для образца № 6 нерафинированного горчичного масла – 36.

Задача определения зависимости численных значений потенциалов сенсоров от вида масла и способа получения ПРМ может быть решена при их измерениях у значительно большего количества образцов ПРМ, запланированных на следующем этапе научной программы исследований свойств маслосодержащих водно-спиртовых эмульсий методом мультисенсорной потенциометрии.

Таблица 4

Средние значения потенциалов сенсоров (мВ) параллельных проб и стандартные отклонения в водно-спиртовых эмульсиях образцов ПРМ без кондиционирования при комнатной температуре (22°C±1°C)

Наименование образца	Наименование параметра	Порядковый номер электрода								Сумма
		1	2	3	4	5	6	7	8	
Раф.подсолнечное образец №1	Ср.знач.(мВ)	241	205	42	73	-315	-24	-455	222	-
	Станд.откл.	4	3	6	8	1	13	4	5	44
Раф.подсолнечное образец № 2	Ср.знач.(мВ)	228	203	132	151	-297	114	-384	193	-
	Станд.откл.	1	1	3	3	8	17	6	4	43
Нераф.подсолнечное образец № 3	Ср.знач.(мВ)	244	203	148	137	-272	119	25	235	-
	Станд.откл.	8	6	0	10	4	4	121	5	159
Нераф.подсолнечное образец № 4	Ср.знач.(мВ)	226	188	94	114	-300	107	-404	194	-
	Станд.откл.	4	1	20	28	5	22	17	7	105

С целью учета влияния сезонных колебаний температуры на воспроизводимость измерений потенциалов массивом сенсоров в параллельных пробах были проведены исследования водно-спиртовых эмульсий образцов № 1 и 2 рафинированного и образцов № 3 и 4 нерафинированного подсолнечных масел также и при другой комнатной температуре ($22^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$). Причем расчет среднеарифметических значения четырех параллельных проб и стандартных отклонений проводился уже без учета значений потенциалов сенсоров, полученных на стадии кондиционирования. Численные значения средних арифметических разности потенциалов параллельных проб и стандартных отклонений при комнатной температуре ($22^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$) представлены в табл. № 4.

Сравнение данных табл. № 3 и 4 для одинаковых образцов показывает, что для образца № 1 при увеличении температуры суммарное стандартное отклонение увеличилось с 25 до 44. Для образца № 2, наоборот, произошло снижение суммарного стандартного отклонения со 126 до 43. Для образца № 3 суммарное стандартное отклонение уменьшилось с 254 до 159. Для образца № 4 суммарное стандартное отклонение увеличилось с 55 до 105. Причем для значения комнатной температуры $22^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ суммарное стандартное отклонение средних значений потенциалов параллельных проб для образцов рафинированного подсолнечного масла оказывается существенно ниже, чем суммарное стандартное отклонение для образцов нерафинированного подсолнечного масла. Это означает, что воспроизводимость результатов измерений для исследованных образцов рафинированного подсолнечного масла оказывается существенно выше, чем у образцов нерафинированного подсолнечного масла.

Полученные при различных значениях температуры помещения данные измерений разности потенциалов для образцов подсолнечного масла показывают достаточно выраженную их зависимость от изменения температуры, существенно отличающуюся от температурной зависимости численных значений потенциалов электродов, которая описывается уравнением Никольского (1). Обнаруженная в данном исследовании температурная зависимость численных значений разности потенциалов, измеренных мультисенсорной системой, как и зависимость воспроизводимости результатов измерений потенциалов от способа получения ПРМ, требуют дальнейшего системного изучения в рамках общей научной программы разработки экспресс-метода совмещенного анализа нормируемых показателей качества ПРМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / под ред. В.П. Ржехина, А.Г. Сергеева. Л., 1967. Т. 1, кн. 2. 1053 с.
2. *Брайен Р.О.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб., 2007. 751 с.
3. *Рудаков О.Б., Пономарев А.Н., Полянский К.К., Любарь А.В.* Жиры. Химический состав и экспертиз. Методы определения качества. М., 2005. 312 с.
4. ГОСТ № 5476-80. Масла растительные. Методы определения кислотного числа.
5. ГОСТ Р ИСО 27107-2010. Жиры и масла животные и растительные. Определение перекисного числа потенциометрическим методом по конечной точке.
6. ГОСТ № 31758-2012. Жиры и масла животные и растительные. Определение устойчивости к окислению (ускоренное испытание на окисление).
7. Современные аспекты технологии и экспертизы растительных масел. СПб., 2012.
8. *Kovalskiy I., Lukyanov G., Fedorov A., Volkov S.* "Sensor for determining the composition of fluid" IEEE WORKSHOP 2016. Industrial and Medical measurement and Sensor Technology. Mulheim an der Rhur. 2016.
9. *Власов Ю.Г., Лegin А.В., Рудницкая А.М.* Мультисенсорные системы типа электронный язык – новые возможности создания и применения химических сенсоров // Успехи химии. № 75 (2). 2006.
10. *Legin A., Rudnitskaya A., Seleznev B., Ivanov A., Vlasov Yu.* Electronic tongue distinguishes rancidity of vegetable oils, in Proceedings of Sensors 2001, 8–10 May. Nuremberg, Germany. P. 47.
11. *Никольский Б.П.* Ионоселективные электроды // Химия. Л., 1980. 240 с.
12. *Vlasov Yu.G., Bychkov E.A., Legin A.V.* Chalcogenide glass chemical sensors: Research and analytical applications // Talanta. 1994. № 41(6) P. 1059–1063.
13. *Esbensen K., Schonkopf S., Midtgaard T., Guyot D.* Multivariate Analysis in Practice CAMO ASA. Norway, 1998.
14. *Dias L.G., Fernandes A., Veloso A.S.A., Machado, A.A.S.L., Pereira, J.A., Peres, A.M.* Single-cultivar extra virgin olive classification using f potentiometric electronic tongue // European Food Research and Technology. 2016. V. 242 (2). P. 259–270.
15. *Veloso A.S.A., Dias L.G., Rodrigues N., Pereira J.A., Peres A.M.* Sensory intensity assessment of olive oils using an electronic tongue // Talanta. 2016. № 146. P. 585–593.
16. Научный совет по аналитической химии ИХНМ РАН. Проблемы аналитической химии. Т.14: Химические сенсоры / под редю Ю.Г.Власова. М., 2010. 399 с.



ОЦЕНКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН

Л.И.ТАРАСОВА, Т.Г.ТАГИЕВА,
И.М.ЗАВАДСКАЯ,
канд.техн.наук М.Л.ДОМОРОЩЕНКОВА

ВНИИЖиров

Реферат

Статья посвящена изучению стабилизирующих свойств пищевого волокна BIOCELL XL 90, полученного из клетчатки пшеницы, и оценке эффективности способов приготовления водных суспензий этого волокна для введения в майонезные соусы. Изучены различные технологические режимы и перемешивающие устройства для приготовления суспензий. Показано, что при диспергировании волокон в воде на высокооборотной мешалке устойчивость водных суспензий в статических условиях повышается по мере увеличения скорости и времени перемешивания.

Ключевые слова: пищевые волокна, водоудерживающая способность, структурно-реологические свойства, консистенция.

Abstracts

The article is devoted to study of stabilizing properties of dietary fiber BIOCELL XL 90 manufactured from wheat fiber and to evaluation of the efficacy of methods of preparing of water suspensions of this fiber for usage in mayonnaise sauces. Various technological parameters and laboratory mixing devices were tested. It is shown that the stability of water suspensions of fiber increases in static conditions as the speed and mixing time increase when the fibers are dispersed in water using a high-speed mixer.

Key words: dietary fiber, water holding capacity, structural and rheological characteristics, consistency.

Пищевые волокна на сегодняшний день являются одними из самых востребованных и наиболее широко применяемых пищевых ингредиентов благодаря их многофункциональности. С одной стороны, пищевые волокна используют как технологические добавки, изменяющие структуру и потребительские свойства пищевых продуктов, с другой – пищевые волокна являются прекрасными функциональными ингредиентами, которые способны оказывать благоприятное воздействие, как на отдельные системы организма человека, так и на весь организм в целом.

Употребление продуктов с высоким содержанием волокон становится неотъемлемой частью здорового

образа жизни. Потребители, заботящиеся о своем здоровье, заинтересованы в том, чтобы продукты содержали меньше жиров, в особенности насыщенных, и больше натуральных волокон, благотворное воздействие которых в наибольшей степени и проявляется в низкокалорийных продуктах.

Майонезы, майонезные соусы и соусы на основе растительных масел предназначены для непосредственного употребления в пищу в качестве приправы к салатам и различным блюдам, для использования в кулинарии и общественном питании. Майонезы и аналогичные эмульгированные соусы при обогащении функциональными добавками, в частности, пищевыми волокнами, могут использоваться не только для вкусового украшения различных блюд и салатов, но и для повышения их пищевой ценности.

Снижение жирности майонезной продукции по-прежнему является актуальной проблемой, т.к. продукты пониженной калорийности должны иметь свойства, соответствующие традиционным продуктам. Основной задачей при изготовлении пищевых продуктов с пониженным содержанием жира является создание хорошей текстуры, что не может быть достигнуто без обоснованного использования загустителей, стабилизаторов и эмульгаторов, особенно природного происхождения. Возросший за последнее время спрос на натуральные ингредиенты стимулирует увеличение содержания натуральных волокон в сырье, и они в данном случае могут эффективно выполнять функцию наполнителя – и физиологического, и технологического значения. Дело в том, что структура эмульгированных соусов существенно меняется в зависимости от содержания жира. Исключение жира изменяет вкус продукта, создаваемый как самим жиром, так и жирорастворимыми вкусоароматическими веществами. При его полном устранении полученный продукт недостаточно хорошо смешивается с салатом. Для компенсации отсутствия жира и получения маслянистой текстуры и высоких органолептических показателей в качестве имитаторов и заменителей жира часто используются различные биополимеры. К таким полимерам относятся целлолозы, крахмалы, альгинаты, казеинаты, желатины и декстрины. Зачастую для обеспечения хорошего органолептического восприятия продукта требуется сочетание сразу нескольких биополимеров.

Целью настоящей работы являлось определение оптимальных технологических параметров подготовки пищевых волокон BioCell XL 90 и способов ввода их в продукт при получении майонезных эмульсий.

Пищевые волокна BIOCELL XL 90 производят из клетчатки пшеницы по технологии, обеспечивающей необходимые технологические свойства ингредиента – небольшой размер частиц, нейтральный вкус и запах, белый цвет, стабильные водо- и жирудерживающие свойства и другие физико-химические и микробиологические показатели. Характеристики

продукта в соответствии с сертификатом качества и по результатам проведенного тестирования приведены в табл. 1.

Для эффективного использования пищевых волокон в качестве компонентов майонезной эмульсии необходимо, прежде всего определить оптимальные технологические параметры подготовки пищевых

волокон и способы ввода их в продукт с тем, чтобы обеспечить безупречные характеристики соуса – внешний вид, консистенцию, вкус, а также стабильность в хранении и при использовании для заправки салатов.

Как показали первые опыты, при смешивании волокна Biocell XL 90 с водой образуется суспензия.

Таблица 1

Характеристики пищевых волокон Biocell

Торговая марка	Biocell тип – XL 90		
Производитель	Custom Fiber Europe (Бельгия)		
Сырье	Пищевые волокна клетчатка/пшеница		
Характеристика	Стандарт	Результат теста	
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок	
Вкус и запах	Нейтральный	Нейтральный	
Ощущение во рту	Безвкусный	Безвкусный	
Физические свойства			
Влажность, %	<7%	3,3%	
Объемная плотность	>160 г/л	185,8 г/л	
Размер частиц (после 2 мин рассева)			
>36	макс. 60%	36,2%	
>100	макс. 10%	2,1%	
>200	макс. 1%	0,4%	
Влаго- и жирудержание (г воды или масла/1 г клетчатки)			
Холодная вода	>4,00	4,8 г воды/г	
Горячая вода	>4,00	4,6 г воды/г	
Масло	>2,50	2,9 г масла/г	
Химические свойства	Стандарт	Микробиологические показатели	Стандарт
pH (10%-я суспензия)	5–7,5	Общее микробное число	макс. 1000 ед/г
Зола	макс. 5,0%	Дрожжи и плесени	макс. 200 ед/г
Тяжелые металлы	макс. 20 ppm	Listeria Monocytogenes	отсутствие
Статус ГМО	Без ГМО	Salmonella and E.	отсутствие

В отличие от гидроколлоидов, используемых в производстве майонеза и эмульгированных соусов, волокна Biocell XL 90 не обладают гелеобразующей способностью и легко распределяется в воде без образования комочков. Водные суспензии Biocell XL 90 имеют нейтральный вкус без посторонних привкусов и запахов. Со временем суспензии расслаиваются с выделением слоя прозрачной жидкости, количество которой зависит от исходного соотношения волокно:вода.

В табл. 2 представлены результаты визуальной оценки водных суспензий Biocell XL 90, приготовленных на лабораторных перемешивающих устройствах с различной интенсивностью перемешивания – на лабораторной мешалке с погружным стеклянным элементом лопастного типа с небольшим числом оборотов и на погружном диспергаторе IKA® Ultra-Turrax с регулируемой скоростью вращения диспергирующего модуля от 3500 до 25000 об⁻¹. Для сравнения волокна диспергировались в холодной воде при температуре 20°C, с нагревом и выдержкой при температуре 93–95°C, а также с добавлением в воду небольшого количества уксусной кислоты для создания pH среды, аналогичной майонезу.

Из данных табл. 2 видно, что все приготовленные суспензии Biocell XL 90 в воде под воздействием центробежных сил (центрифугирование при 3000 об⁻¹ в течение 3 мин) расслоились независимо от способа подготовки. Однако в статических условиях суспензии, приготовленные на диспергаторе IKA®, оказались более устойчивыми: содержимое пробирок с обр. 1, 2 и 3 через 1 сут разделилось на 2 слоя – вода и осадок, при этом обр. 4 и 5 не расслоились, что позволило сделать предположение о том, что с увеличением интенсивности перемешивания повышается устойчивость водной дисперсии. Убедительного влияния температурной обработки на устойчивость Biocell XL 90 выявлено не было, несмотря на большую устойчивость обр.3 при центрифугировании, т. к. ни консистенция, ни вязкость, ни устойчивость суспензии в статических условиях визуально не изменились по сравнению с образцами, приготовленными при комнатной температуре.

В табл. 3 представлены результаты повторной и более детальной оценки способа подготовки водных дисперсий Biocell XL 90 при одинаковом соотношении волокно:вода, равном 1:20.

Таблица 2

Влияние способов приготовления на внешний вид и устойчивость водных суспензий волокна Biocell XL 90

№ обр.	Соотношение волокно:вода	Способ приготовления			Визуальная оценка	Устойчивость водной дисперсии, % суспензии и воды, после:	
		тип мешалки	температура, °C	время, мин		центрифугирования (3 мин при 3000 об ⁻¹)	отставание через 1 сут
1	1:15	Лабораторная мешалка	20°C	5 мин	Однородная суспензия, жидкая, неустойчивая	32/68	Сверху прозрачная вода ~1/3 объема
2	1:9		20°C	5 мин	Однородная суспензия без гелеобразования	50/50	Сверху прозрачная вода ~1/4 объема
3	1:9		Нагрев до 93–95°C	Выдержка 5 мин	Загущения не наблюдается, после охлаждения сразу расслоение	56/44	Сверху прозрачная вода ~1/4 объема
4	1:9	IKA 20000 об ⁻¹	20°C	5 мин	Однородная суспензия, вода сразу не отслаивается	50/50	Выделения воды практически нет
5	1:9 с подкислением	IKA 20000 об ⁻¹	20°C	5 мин	Однородная суспензия, слегка взбитая	50/50	Выделения воды практически нет

**Влияние способов приготовления на устойчивость водных суспензий волокна Biocell XL 90 при соотношении
волокно:вода – 1:20**

№ образца	Способ приготовления			Устойчивость водной дисперсии, % суспензии и воды, после:		
	Тип мешалки	Температура, °С	Время, мин	центрифугирования при 1000 об ⁻¹		отстаивания через 1 сут
				1 мин	3 мин	
1	Лабораторная мешалка	20°С	5 мин	34/66	32/68	32/68
2		20°С	10 мин	32/68	30/70	28/72
3		Нагрев до 95°С	Выдержка 10 мин	32/68	30/70	27/73
4	Блендер «Braun»	20°С	2 мин – смеш. 2 мин – турбо	32/68	30/70	28/72
5	ИКА 5000 об ⁻¹ 20°С	20°С	5 мин	32/68	32/68	43/57
6			10 мин	32/68	31/69	44/56
7	ИКА 10000 об ⁻¹	20°С	5 мин	34/66	34/66	55/45
8		20°С	5 мин	33/67	32/68	60/40
9		20°С	10 мин	34/66	34/66	72/28
10		20°С	10 мин	35/65	34/66	78/22
11	ИКА 15000 об ⁻¹	20°С	5 мин	39/61	35/65	80/20
12		20°С	5 мин	48/52	38/62	83/17
13	ИКА 20000 об ⁻¹	20°С	5 мин	58/42	40/60	86/14
14		20°С	5 мин	40/60	38/62	82/18
15	Нагрев до 95°С, затем ИКА 20000 об ⁻¹		Выдержка 5 мин 5 мин	40/60	32/68	84/16

Сравнивая результаты определения устойчивости суспензий волокон Biocell XL 90, полученные после центрифугирования образцов, следует отметить незначительность влияния на них способа подготовки.

Однако в статических условиях устойчивость водных суспензий повышается по мере увеличения интенсивности перемешивания при их подготовке. Так при перемешивании на лабораторной мешалке с небольшим числом оборотов полученные образцы суспензии расслаиваются с выделением порядка 68–72% воды. Аналогичные результаты получены и при перемешивании с помощью блендера, и при тепловой обработке суспензии (нагрев до 93–95°С). Коэффициент водоудержания при этом находится в пределах 5,7–6,7. При диспергировании волокон в воде на высокооборотной мешалке ИКА устойчивость водных суспензий в статических условиях повышается по мере увеличения скорости и времени перемешивания – количество выделившейся воды уменьшается

до 14–20%, а коэффициент водоудержания увеличивается до 9–18.

Таким образом, полученные результаты позволяют рассматривать пищевые волокна Biocell XL90 в качестве потенциального компонента майонезной продукции и являются основанием для продолжения исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи / ред.-сост. А.Аймесон. СПб., 2012.
2. Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты эмульсионной природы / под ред. Б. М. МакКенна. СПб., 2008.
3. Тарасова Л. И., Тагиева Т. Г., Завадская И. М. Пищевые волокна для майонезной продукции // Масложировая пром-сть. 2014. № 3. С. 23–25.
4. Тарасова Л. И., Тагиева Т. Г., Завадская И. М. Пищевые волокна SenseFi® стабилизаторы структуры и качества // Пищевая пром-сть. 2015. № 10. С. 50–52.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПИЩЕВЫХ ВОЛОКОН BIOCELL XL90 ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МАЙОНЕЗА

Л.И.ТАРАСОВА, Т.Г.ТАГИЕВА,
И.М.ЗАВАДСКАЯ,
канд.техн.наук Т.Ф.ДЕМЬЯНЕНКО

ВНИИЖир

Реферат

Статья посвящена исследованиям, позволяющим определить возможность и целесообразность использования пищевого волокна BIOCELL XL90 в качестве стабилизирующего компонента майонезной эмульсии. Показано, что включение в рецептуры майонезов волокна BioCell XL90 существенно меняет качество образцов – повышается вязкость и стойкость эмульсии, достигается высокий уровень потребительских характеристик продукта – приятный вкус без посторонних привкусов, пластичность, кремообразность, короткая текстура и приятное ощущение во рту без липкости, обволакивания и скользкости.

Ключевые слова: майонез, эмульгированные соусы, пищевые волокна, вязкость.

Abstracts

The article deals with researches allowing evaluate possibility and expediency of usage of dietary fiber BIOCELL XL90 as a stabilizing component of the mayonnaise emulsion. The inclusion of this dietary fiber in mayonnaise formulations significantly changed the quality of the samples – viscosity and stability of the emulsion were increased and good consumer characteristics of the product were achieved – a pleasant taste without foreign flavors, plasticity, creaminess, short texture and pleasant mouthfeel.

Key words: mayonnaise, emulsified sauces, dietary fiber, viscosity.

Учитывая опыт предыдущих работ по включению пищевых волокон в состав майонезной продукции, для определения принципиальной возможности использования пищевых волокон BioCell XL90, производимых путем переработки пшеничной клетчатки, в лабораторных условиях были приготовлены серии модельных майонезов 67%-ной жирности с вводом BioCell XL90 по упрощенной технологии без их предварительной подготовки.

Образцы модельных майонезов изготавливались с помощью блендера «Braun» по упрощенным рецептурам, в состав которых входили основные компоненты – масло, вода, сухой яичный желток (ферментированный), сахар, соль, уксус, ароматизатор «горчица» и вводились волокна BioCell XL90 в количестве от 1 до 3%. Волокна вводились в водную фазу в смеси с остальными сухими рецептурными компонентами без отдельной предварительной подготовки. Полученные образцы оценивались по органолептическим и структурно-реологическим показателям с определением стойкости эмульсии и вязкости (ГОСТ 31762-2012 «Майонезы и соусы майонезные. Правила приемки и методы испытаний»). Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, при вводе BioCell XL 90 в рецептуру майонеза 67%-ной жирности наблюдается повышение стойкости эмульсии и вязкости продукта, улучшение его консистенции по сравнению с контрольным образцом и по мере увеличения количества введенного волокна. Посторонних привкусов в образцах с BioCell XL90 обнаружено не было, однако во вкусе было отмечено появление ощущения песчаности, возросшее с увеличением дозировки BioCell XL90.

Следующая серия образцов майонеза 67%-ной жирности (табл. 2) была приготовлена с некоторыми изменениями технологии с целью определения возможности устранения или снижения ощущения песчаности во вкусе, связанного с включением в рецептуры BioCellXL90. Учитывая результаты органолептической оценки образцов майонеза, было принято решение об ограничении дозировки BioCell XL90 на уровне 2% и о целесообразности отдельной предварительной подготовки суспензии BioCell XL90 на диспергаторе ИКА. Также были сделаны предположения о возможном негативном влиянии на BioCell XL90 соли, которая вводилась в водную фазу вместе со всеми сухими компонентами.

Таким образом, при изготовлении образцов майонеза соль исключили из состава майонезной пасты и стали вводить ее в виде уксусно-солевого раствора после диспергирования масла, т.е. в готовую эмульсию перед ее гомогенизацией. BioCell XL90 в обр. 7 и 8 вводился по-прежнему вместе с остальными сухими компонентами, а в обр. 9 предварительно диспергировалась отдельно на мешалке ИКА при $20\,000\text{ об}^{-1}$ в течение 5 мин.

Как видно из данных табл. 2, изменение порядка ввода соли несколько изменило консистенцию образцов – понизилась вязкость образцов, в т.ч. и контрольного, по сравнению с предыдущими опытами, в которых соль растворялась в воде совместно с остальными сухими компонентами.

Таблица 1

Влияние добавления пищевых волокон Biocell XL90 на характеристики майонеза 67%-ной жирности

№ обр.	Дозировка Biocell XL90, %	Стойкость эмульсии, % н.э.	Эффективная вязкость, Па·с, при $D_r=3 \text{ с}^{-1}$ и $T=20^\circ\text{C}$		Органолептическая оценка (через 1 сут)
			Исх.	Через 1 сут	
1. Дозировка яичного желтка ферментированного сухого – 1,5%					
K ₁	–	97	18,4	19,1	Вкус чистый без посторонних привкусов, жидковат
1	1,0%	99	26,1	27,9	Вкус на уровне контрольного образца, легкая песчанность
2	2,0%	100	29,9	30,2	Вкус на уровне контрольного образца, легкая песчанность
3	3,0%	100	44,8	45,1	Вкус чистый, выраженная песчанность
2. Дозировка яичного желтка ферментированного сухого – 1,2%					
K ₂	–	97	16,8	18,7	Вкус чистый без посторонних привкусов, жидковат
4	1,0%	99	24,3	26,1	Вкус чистый без посторонних привкусов, незначительная песчанность, отмечено отделение образцов от стенок стекл.банок
5	2,0%	99,5	28,0	30,8	
6	3,0%	100	39,2	41,1	Выраженная песчанность, без желеобразования

Таблица 2

Влияние добавления пищевых волокон Biocell XL90 на характеристики майонеза 67%-ной жирности при изменении технологии подготовки суспензии и ввода соли

№ обр.	Дозировка Biocell XL90, %	Стойкость эмульсии, % н.э.	Эффективная вязкость, Па·с, при $D_r=3 \text{ с}^{-1}$ и $T=20^\circ\text{C}$		Особенности технологии	Органолептическая оценка (через 1 сут)
			Исх.	Через 1 сут		
3. Дозировка яичного желтка ферментированного сухого – 1,2%						
K ₃	–	97	8,4	9,5/6,9*	Соль введена в эмульсию после ввода масла, волокно с сухими	Вкус чистый без посторонних привкусов, жидковат
7	1,0%	98	13,2	16,2/15,1*		Без песчанности
8	2,0%	100	18,7	19,6		Незначительная песчанность
9	1,0%	98	13,4	15,9/14,7*	Волокно на ИКА 5 мин 20000об^{-1}	Без песчанности, немного плотнее в полости рта, чем обр.7

* – определение через несколько дней. Органолептика почти не изменилась, но в образцах появилась незначительная песчанность.

Органолептическая оценка образцов с Biocell XL90 показала, что внешний вид, консистенция, вкус и цвет вполне соответствовали требованиям, обычно предъявляемым к майонезам. Включение в рецептуры майонезов волокна Biocell XL90 существенно меняет качество образцов – повышается вязкость и стойкость эмульсии, достигается высокий уровень потребительских характеристик продукта – приятный вкус без посторонних привкусов, пластичность, кремообразность, короткая текстура и приятное ощущение во рту без липкости, обволакивания и скользкости. Оценка вкуса образцов майонеза с Biocell XL90 № 7, 8 и 9 показала снижение ощущения песчаности до практически незаметного нюанса, при этом не было отмечено особой разницы между обр. 7 и 9. По структурно-реологическим показателям эти образцы также были идентичны. Таким образом, при изменении способа ввода соли в процессе получения майонеза интенсивное перемешивание волокна Biocell XL90 при диспергировании в воде при его дозировке до 2% не является обязательным и не требует дополнительной технологической операции по его подготовке.

Полученные результаты, позволяющие рассматривать Biocell XL90 в качестве потенциального компонента майонезной продукции, были положены в основу для дальнейшей разработки рецептур майонеза 67- и 50%-ной жирности.

Изготовление образцов майонеза в лабораторных условиях осуществлялось на блендере «Braun-turbo», волокно Biocell XL90 диспергировалось в воде совместно с сухими компонентами. В качестве сырьевых компонентов для изготовления лабораторных образцов были выбраны ингредиенты, традиционно используемые в промышленном производстве майонезной продукции – масло подсолнечное рафинированное дезодорированное, сухой яичный желток ферментированный, вкусовые добавки – соль, сахар, уксус, натуральный ароматизатор горчицы и ксантан в качестве стабилизирующего компонента. Дополнительное, по сравнению с модельными майонезами, введение в рецептуры ксантановой камеди обусловлено тем, что ввод Biocell XL90 в количестве 1–2% является недостаточным для обеспечения необходимой вязкости и стабильности продукта, особенно при снижении жирности. Кроме того, растворимые гидроколлоиды, используемые в производстве майонезов и соусов, обладают выраженной гелеобразующей способностью и предположительно способны, благодаря этому, снизить ощущение песчаности в продуктах с Biocell XL90. Это могут быть модифицированные крахмалы, альгинаты, гуаровая или другие камеди, в данном случае была выбрана ксантановая камедь.

Стадии технологического процесса изготовления образцов:

– подготовка майонезной пасты – растворение сухих ингредиентов (сухой яичный желток, Biocell XL90,

сахар) в части рецептурной воды – перемешивание блендером в течение 1–2 мин до однородности; – диспергирование масла в майонезной пасте. С последними порциями масла вносится масляная суспензия ксантана, предварительно подготовленная в соотношении 1:2–5 ч. масла; – добавление уксусно-солевого раствора; – гомогенизация эмульсии, режим «turbo».

По описанной технологии были изготовлены серии образцов майонеза с массовой долей жира 67 и 50% и вводом Biocell XL90 в максимально возможном количестве – 2%.

Таблица 3

Рецептуры майонеза

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %	
	Массовая доля жира 67%	Массовая доля жира 51%
Масло подсолнечное рафинированное дезодорированное, в том числе ароматизатор «Горчица»	66,50 0,02	50,50 0,024
Яичный желток сухой ферментированный	1,20	1,20
Сахар-песок	2,00	2,00
Целлюлозное волокно Biocell XL90	2,00	2,00
Ксантан (E 415)	0,07	0,50
Соль поваренная	1,00	1,00
Уксусная кислота 8%-ная	3,75	3,75
Вода	23,48	39,05
Итого	100%	
Структурно-реологические показатели		
Стойкость эмульсии, % неразрушенной эмульсии	100%	100%
Эффективная вязкость неразрушенной структуры, Па·с, при $D_r=3c^{-1}$ и 20°C	28,9	26,1

Экспериментальные образцы оценивались и сравнивались между собой по органолептическим показателям (внешний вид, цвет, консистенция и текстура, пластичность, вкус и вкусовые ощущения) и структурно-реологическим (эффективная вязкость и стойкость эмульсии). Из каждой выработанной серии образцов были выбраны лучшие, удовлетворяющие предъявляемым требованиям. Рецептуры майонезов приведены в табл. 3.

Следует отметить, что в приведенных рецептурах яичные продукты содержатся в минимально требуемом количестве, а необходимые структурно-реологические качества обеспечены за счет использования Biocell XL90 в сочетании с ксантановой камедью. Данные рецептуры не предусматривают использование модифицированного крахмала, что в настоящее время достаточно актуально, т. к. соответствует потребительскому спросу на продукты с натуральными ингредиентами.

Выводы

На основании результатов проведенных испытаний установлена возможность и целесообразность

использования в производстве майонеза пищевых волокон Biocell XL90, которые наряду с повышением пищевой ценности за счет обогащения диетической клетчаткой, оказывают положительное влияние на органолептические и структурно-реологические свойства эмульсионных продуктов.

Высокие потребительские свойства продукции при снижении жирности и сокращении массовой доли яичных продуктов в рецептурах майонезов достигаются при использовании Biocell XL90 в сочетании с ксантановой камедью в качестве стабилизирующих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи / ред.-сост. А.Аймесон. СПб., 2012.
2. Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты эмульсионной природы / под ред. Б.М.МакКенна. СПб., 2008.
3. Тарасова Л.И., Тагиева Т.Г., Завадская И.М. Пищевые волокна для майонезной продукции // Масложировая пром-сть. 2014. № 3. С. 23–25.
4. Тарасова Л.И., Тагиева Т.Г., Завадская И.М. Пищевые волокна SenseFi® стабилизаторы структуры и качества // Пищевая пром-сть. 2015. № 10. С. 50–52.



ПОЛУЧЕНИЕ САЛАТНОГО МАСЛА И ХЛЕБОПЕКАРНОГО ЖИРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Канд.техн.наук **Л.М.РАБИНОВИЧ,**
Р.Я.РЫЖОВА

ВНИИЖиров

Реферат

В статье рассмотрена высокоэффективная технология получения салатного хлопкового масла и хлебопекарного жира с использованием предварительной переэтерификации части хлопкового масла. Приведены групповой глицеридный состав статистически переэтерифицированного хлопкового масла и полученного из него салатного масла, а также оптимальные технологические параметры процесса фракционирования.

Ключевые слова: переэтерификация жиров, салатное масло, хлопковое масло, хлопковый пальмитин, фракционирование.

Abstract

The article considers a highly effective technology for obtaining salad cottonseed oil and bakery fat using preliminary transesterification of a part of cottonseed oil. The group glyceride composition of the statistically interesterified cottonseed oil and the salad oil obtained from it is given as well as the optimal technological parameters of the fractionation process.

Key words: transesterification of fats, salad oil, cottonseed oil, cotton palmitin, fractionation.

Хлопковое масло отличается от большинства других растительных масел тем, что содержит 15–17% высокоплавких триглицеридов [1] и вследствие этого имеет повышенную температуру застывания (0°C), мутнеет при хранении в холодильнике, непригодно для заправки салатов, производства майонеза, консервов и другой аналогичной продукции.

В табл. 1 приведен примерный глицеридный состав натурального хлопкового и салатного хлопкового масел. Как следует из этих данных, для получения салатного масла стандартного качества необходимо удалить из натурального хлопкового масла примерно 5–7% высокоплавких триглицеридов.

Физико-химические показатели и групповой глицеридный состав натурального хлопкового и салатного хлопкового масел

Наименование показателя	Характеристика хлопкового масла	
	натурального	салатного
Йодное число, % йода	103–110	112–115
Температура помутнения, °C	6–10	–4
Массовая доля триглицеридов, %:		
тринасыщенные	0,3–0,5	0,1–0,2
динасыщенные		
несимметричные	1,2–1,6	0,5–1,0
динасыщенные		
симметричные	13–14	8–9
мононасыщенные		
несимметричные	45–46	48–49
мононасыщенные		
симметричные	1–2	1–2
тринасыщенные	38–39	40–41
Массовая доля высокоплавких триглицеридов, удаляемая для получения салатного масла, %	5–7	–
Массовая доля отделяемой твердой фракции, %	18–25	–
Выход салатного масла, %	82–75	–

Общепринятая (Узбекистан, Таджикистан) технология [2] получения салатного хлопкового масла заключается в медленном охлаждении рафинированного масла до 6–10°C, длительной выдержке его при этой температуре для образования возможно более крупных кристаллов высокоплавких триглицеридов и отделения твердой фракции («пальмитина») фильтрованием.

Отделяемый на фильтрах пальмитин представляет собой пластичную массу, состоящую из 30% кристаллов высокоплавких триглицеридов и 70% жидкой фракции, поэтому общая массовая доля пальмитина, отделяемая при фракционировании натурального хлопкового масла, достигает 18–25%.

Как следует из данных табл. 1, из натурального хлопкового масла в состав пальмитина переходят в основном симметричные динасыщенные триглицериды, которые при быстром охлаждении склонны к образованию мелкокристаллического труднофильтруемого осадка. В связи с этим процесс охлаждения

Физико-химические показатели и групповой глицеридный состав перэтерифицированного хлопкового масла и получаемого из него салатного масла

Наименование показателя	Характеристики масел		
	Перэтерифиц. хлопковое масло	Смесь перэтерифиц. и натурального хлопкового масел (50:50)	Салатное хлопковое масло
Йодное число, % йода	103–110	103–110	112–115
Температура помутнения, °С	26–28	21–23	–
Массовая доля триглицеридов, %:			
тринасыщенные	1,5–2,0	0,9–1,2	0,1–0,2
динасыщенные несимметричные	9,5–10,5	5–6	0,5–1,0
динасыщенные симметричные	4,5–5,8	9–10	8–9
мононасыщенные несимметричные	28–29	36–37	39–40
мононасыщенные симметричные	14–15	7–8	8–9
триненасыщенные	40–41	39–40	42–43
Массовая доля высокоплавких триглицеридов, удаляемая для получения салатного масла, %	10–11	6–7	–
Массовая доля отделяемой твердой фракции, %	33–37	20–24	–
Выход салатного масла, %	67–63	80–76	–

и кристаллизации натурального хлопкового масла необходимо проводить по возможности медленно – не менее 48 ч.

Большая продолжительность процесса и трудности фильтрования являются основными недостатками технологии получения салатного хлопкового масла. Эти недостатки в значительной мере устраняются при перестройке глицеридной структуры хлопкового масла методом перэтерификации.

В результате статистической перэтерификации хлопкового масла общая массовая доля высокоплавких триглицеридов изменяется незначительно (табл. 2).

Однако в составе высокоплавких триглицеридов резко возрастает доля несимметричных динасыщенных триглицеридов. Эти триглицериды имеют более высокую температуру плавления, чем симметричные динасыщенные, и в результате перэтерификации температура плавления хлопкового масла повышается до 26–28°С, а само масло при комнатной температуре представляет собой мазеобразную, однородную, легкоподвижную суспензию твердых триглицеридов в жидкой фазе. Эта суспензия после дезодорации может использоваться непосредственно в качестве жидкого хлебопекарного жира.

Несимметричные динасыщенные триглицериды кристаллизуются легче симметричных и образуют более крупные кристаллы, легко отделяемые от жидкой фазы даже при сравнительно высокой скорости охлаждения. Вследствие этого перэтерифицированное хлопковое масло гораздо легче поддается фрак-

ционированию, чем натуральное хлопковое масло. Однако общая массовая доля высокоплавких триглицеридов, подлежащих отделению, повышается в перэтерифицированном масле до 10–11%, так что количество отделяемой высокоплавкой фракции возрастает до 33–37% и соответственно снижается выход салатного масла.

Оптимальная перестройка глицеридной структуры достигается при перэтерификации части хлопкового масла, направляемого на фракционирование. Из смеси натурального и перэтерифицированного хлопкового масла (50:50) необходимо удалить лишь 6–7% высокоплавких глицеридов (табл. 2), следовательно, массовая доля отделяемой высокоплавкой фракции не превышает 20–24%. В состав этой фракции переходят из хлопкового масла в основном несимметричные динасыщенные и тринасыщенные глицериды, образующие крупнокристаллический, легкофильтруемый осадок.

Долго перэтерифицированного масла в смеси можно варьировать в зависимости от того, какая фракция является целевой: для максимального выхода салатного масла количество перэтерифицированного масла в смеси снижают, для повышения выхода пальмитина – увеличивают.

Технологический процесс производства салатного хлопкового масла с использованием перэтерификации включает следующие основные стадии:

– статистическую перэтерификацию части рафинированного хлопкового масла, направляемого на фракционирование;

- смешение переэтерифицированного и натурального рафинированного хлопкового масел;
- низкотемпературное фракционирование полученной смеси.

Для обеспечения хорошей фильтрации масла и образования крупных кристаллов высокоплавких триглицеридов необходимо понижать температуру постепенно, не допуская слишком быстрого охлаждения масла. Например, скорость понижения температуры масла с 20–25°C до 5–6°C должна быть не более 5°C/ч.

При соблюдении оптимальных технологических режимов охлаждения и кристаллизации смеси переэтерифицированного и рафинированного хлопково-

го масла средняя скорость фильтрации салатного масла составляет не менее 40 кг в час на 1 м² фильтрующей поверхности.

Данная технология позволяет в 3–4 раза сократить продолжительность цикла фракционирования, обеспечивая в то же время более высокое качество получаемого салатного масла и пальмитина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. СПб., 2007. 752 с.
2. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. Т. VI, кн. 1. Л., 1989.



Мыла, моющие средства, смазки

УДК 631.5

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ВЛАГИ В ТВЕРДОМ МЫЛЕ НА НАТУРАЛЬНОЙ ЖИРОВОЙ ОСНОВЕ

Ф.П.НОСОВИЦКАЯ, Т.В.ДРОНИКОВА
С.А.ЖИЦКОВА

ВНИИЖиров

Н.В.ИГНАТЬЕВА

ЗАО «АИСТ»

Реферат

Несмотря на отсутствие нормирования содержания влаги в мыле в действующих стандартах, необходим контроль влажности в процессе производства и при длительном хранении мыла. Для осуществления контроля требуется разработка доступной методики определения этого показателя.

Ключевые слова: твердое мыло, влага, метод.

Abstract

Despite the lack of norm of the moisture content in the soap in the actual standards, moisture control is necessary in the production process and with long-term storage of soap. To carry out the control, it is required to develop an accessible method for determining this characteristic.

Key words: solid soap, moisture, method.

В действующих стандартах на твердое мыло на натуральной жировой основе не предусмотрено нормирование содержания влаги в мыле. Это объясняется тем, что указанная характеристика не является определяющей при оценке качества мыла по следующим причинам.

Мыло представляет собой сложную гелевую систему, и в качестве таковой может как отдавать, так и принимать влагу в зависимости от уровня влажности помещения, в котором мыло хранится. При этом его фактическая масса может как увеличиваться, так и уменьшаться. Поэтому во всех нормативных

документах на твердое мыло используется термин «номинальная масса», определяемый как «Условная масса мыла, указанная в маркировке изготовителем».

Однако для соблюдения прав потребителя необходимо, чтобы, несмотря на колебания фактической массы куска мыла, оставалась неизменной моющая способность этого куска. Критерием моющей способности мыла является содержание жирных кислот в каждом конкретном куске, что характеризуется показателем «качественное число». «Качественное число» является постоянной величиной для каждого вида мыла, и его значение не зависит от массы куска мыла. Указанное положение отражено в действующих ГОСТ 28546-2002 «Мыло туалетное твердое. Общие технические условия» и ГОСТ 30266-2016 «Мыло хозяйственное твердое. Общие технические условия».

Очевидно, что в сфере потребления нет необходимости контролировать содержание влаги в мыле.

Однако контроль влажности в процессе производства полупродуктов для мыловарения, таких как мыльные хлопья, мыльная стружка, гранулы и др., является необходимым для получения высококачественной продукции. Как зарубежная, так и отечественная практика показывает, что оптимальная влажность для этих продуктов в пределах 9–12% обеспечивает разумное соотношение «цена–качество».

Определение содержания влаги в процессе мыловарения также позволяет косвенно контролировать массовую долю жирных кислот (рассчитывая по разности массовых долей щелочи, соды, соли и влаги). Такой метод контроля является гораздо более экспрессным и экологичным, чем метод непосредственного анализа содержания жирных кислот с применением этилового эфира.

В той же мере необходимость контроля влажности относится к мылу, закладываемому на длительное хранение, например, в системе Росрезерва. Практика длительного хранения мыла показывает, что влажность продукта влияет на его качественную сохранность в течение срока хранения. При высоком содержании влаги и низкой массовой доле жирных кислот может происходить миграция низкомолекулярных мыл на поверхность и в дальнейшем появление плесени. В случае хранения при низких температурах кристаллизация воды и последующее оттаивание может привести к растрескиванию и расслаиванию мыла. Поэтому в процессе длительного хранения влажность мыла не должна превышать 15%.

В связи с изложенным возникла необходимость разработки доступной и достоверной методики определения влаги в мыле.

Лаборатория разработки новой технологии моющих средств ВНИИЖиров анализирует мыла, в том числе и на содержание влаги методом высушивания. Однако используемая при этом методика пригодна только для внутренних практических задач, так как для нее не накапливались статистические данные и не определялись метрологические характеристики.

Для разработки методики была собрана база международных и зарубежных документов по заданной тематике. При этом рассмотрены три методики определения содержания влаги в мыле, а именно метод AOCS Da 2a-48 (2009) «Отбор проб и методы анализа мыла и мылопродуктов. Определение влаги

и летучих веществ. Термостатный метод», метод AOCS Da 2b-42 (2009) «Отбор проб и методы анализа мыла и мылопродуктов. Определение влаги. Метод дистилляции» и метод ISO 672:1978 (2016) «Мыла – Определение влаги и летучих веществ – Термостатный метод». На основе анализа этих документов, а также исходя из отечественной практики определения данного показателя, было признано целесообразным выбрать метод высушивания в термостате. Указанные методики не содержат метрологических характеристик, что не позволяет применять их для нормирования и контроля содержания влаги в мыле. Таким образом, основной задачей при разработке методики является наработка статистических данных в широком диапазоне значений влажности и расчет метрологических характеристик.



УДК 389.14

АНАЛИЗ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Докт.техн.наук А.А.БЕГУНОВ,
докт.техн.наук И.А.ФРИДМАН
канд.физ.-мат.наук Г.И.ШЕВЦОВ

ВНИИЖиров

Реферат

В Российской Федерации внедрение принципов и положений Законодательной метрологии является предметом государственного регулирования. Государственная система обеспечения единства измерений осуществляет государственное управление субъектами, нормами, средствами и видами деятельности по обеспечению заданного уровня единства измерений. Большое значение имеет метрологическая база нормативных документов по обеспечению единства измерений в свете положений Федеральных законов «О техническом регулировании» и «Об обеспечении единства измерений». Анализ нормативных документов по метрологии приобретает особо важную роль в связи с созданием ЕврАзЭС.

Ключевые слова: метрология, метрологическое обеспечение, нормативные документы, измерение, единство измерений, анализ нормативных документов, средства измерений, погрешность измерений.

Referat

In the Russian Federation, the introduction of the principles and provisions of the Legislative Metrology is subject to state regulation. The state system for ensuring the uniformity of measurements carries out state management of subjects, norms, means and types of activities to ensure a given level of uniformity of measurements. Of great importance is the metrological base of normative documents for ensuring the uniformity of measurements in the light of the provisions of the Federal Laws «On Technical Regulation» and «On Ensuring the Unity of Measurements». The analysis of normative documents on metrology acquires a particularly important role in connection with the establishment EurAsEC

Key words: metrology, metrological support, normative documents, measurement, measurement unity, analysis of normative documents, measuring instruments, measurement error.

Под нормативными документами по обеспечению единства измерений в соответствии с Законом России об обеспечении единства измерений от 27 апреля 1993 года № 4871-1 (далее – Закон РФ от 27.04.93 № 4871-1), имеются в виду государственные стандарты, применяемые в установленном порядке международные (региональные) стандарты, правила, положения, инструкции и рекомендации, совокупность которых составляет правовую подсистему Государственной системы обеспечения единства измерений. В Российской Федерации Государственная система обеспечения единства измерений осуществляет государственное управление субъектами, нормами, средствами и видами деятельности по обеспечению заданного уровня единства измерений. Деятельность по обеспечению единства измерений направлена на охрану законных интересов граждан и установлению правопорядка и экономики, а также на содействие экономическому и социальному развитию страны путем защиты от отрицательных последствий недостоверных результатов измерений во всех сферах общества.

ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ БАЗА НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ ПО МЕТРОЛОГИИ

Нормативные документы Государственной системы обеспечения единства измерений устанавливают основные требования в области метрологического обеспечения. Первые метрологические стандарты были утверждены в 1966 году, а в 1979 году – первые руководящие документы (РД 50- ...). В 1973 году в метрологии были введены в практику документы рекомендательного характера – МИ, получившие широкое признание и распространение.

После принятия в 1993 году Закона РФ от 27.04.93 № 4871-1 были разработаны нормативные документы в виде правил (ПР), которые проходят регистрацию в Минюсте и имеют обязательный характер.

Основными объектами стандартизации (регламентации) являются:

- общие правила и нормы по метрологии;
- государственные поверочные схемы;
- нормы точности измерений;
- методики выполнения измерений;

– методики поверки средств измерений.

В статье 21 Федерального закона от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «Об обеспечении единства измерений», принятого в замен Закона РФ от 27.04.93 № 4871-1, деятельность по обеспечению единства измерений основывается на законодательстве Российской Федерации об обеспечении единства измерений и осуществляется:

– федеральными органами исполнительной власти, осуществляющими функции по управлению государственным имуществом в области обеспечения единства измерений и федеральному государственному метрологическому надзору;

– подведомственными федеральному органу исполнительной власти, осуществляющему функции по оказанию государственных услуг и управлению государственным имуществом в области обеспечения единства измерений, государственными научными метрологическими институтами и государственными региональными центрами метрологии;

– Государственной службой времени, частоты и определения параметров вращения Земли, Государственной службой стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, Государственной службой стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, руководство которыми осуществляет федеральный орган исполнительной власти, осуществляющий функции по оказанию государственных услуг и управлению государственным имуществом в области обеспечения единства измерений;

– метрологическими службами, а также аккредитованными в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями.

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА О ПРЕОБРАЗОВАНИИ ГОССТАНДАРТА РОССИИ

Преобразование Госстандарта России в Росстандарт можно проследить с помощью законодательных актов, совершенных в РФ в интервале времени с 1991 года по 2010 год и приведенных ниже в следующей последовательности [1]:

1991 год. Указом Президента Российской Федерации от 26 ноября № 237 образован Государственный комитет РСФСР по стандартизации, метрологии и сертификации (Госстандарт России) при Президенте РСФСР на базе Российского республиканского управления Госстандарта СССР.

1991 год. Указом Президента Российской Федерации от 18 декабря № 304 Госстандарт РСФСР определен правопреемником Госстандарта СССР в области стандартизации, метрологии и сертификации на территории Российской Федерации.

1992 год. Указом Президента Российской Федерации от 30 сентября № 1148 Государственный комитет

РСФСР по стандартизации, метрологии и сертификации реорганизован в Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации.

1992 год. Постановлением Правительства Российской Федерации от 25 декабря № 1019 установлено, что Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации осуществляет государственное регулирование и межотраслевую координацию по вопросам стандартизации, метрологии и сертификации и является правопреемником Государственного комитета Российской Федерации в рассматриваемых областях.

1996 год. Указом Президента Российской Федерации от 14 августа № 1177 Комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации переименован в Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации.

1998 год. Указом Президента Российской Федерации от 30 апреля № 483 Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации упразднен, а его функции переданы Министерству промышленности и торговли Российской Федерации.

1998 год. Указом Президента Российской Федерации от 22 сентября № 1142 образован Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации с передачей ему функций Министерства промышленности и торговли Российской Федерации по реализации государственной политики в сфере стандартизации, метрологии и сертификации.

1998 год. Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 ноября № 1320 «Вопросы Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации» определено, что Госстандарт России является федеральным органом исполнительной власти, осуществляющим межотраслевую координацию, а также функциональное регулирование в области стандартизации, метрологии и сертификации.

1999 год. Постановлением Правительства Российской Федерации от 7 мая № 498 утверждено Положение о Государственном комитете Российской Федерации по стандартизации и метрологии. Данным документом определена сфера ведения Госстандарта России.

2004 год. Указом Президента Российской Федерации от 9 марта № 314 на базе Госстандарта России была создана Федеральная служба по техническому регулированию и метрологии.

2004 год. Указом Президента Российской Федерации от 20 мая № 649 Федеральная служба по техническому регулированию и метрологии преобразована в Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Ростехрегулирование).

2004 год. Постановлением Правительства Российской

ской Федерации от 17 июня № 294 утверждено Положение о Ростехрегулировании.

2010 год. Постановлением Правительства Российской Федерации от 9 июня 2010 г. № 408 краткое наименование Федерального агентства «Ростехрегулирование» заменено на «Росстандарт».

В настоящее время Росстандарт осуществляет значительную работу по приведению российских нормативов в соответствие с регламентирующими документами, утвержденными Комиссией Таможенного Союза. Данный орган является наднациональным, поэтому требования, сформулированные в его документах выше, чем российские, согласованные с Росстандартом.

Росстандарт представляет интересы России на международном уровне в сферах стандартизации, сертификации и метрологии, способствует продвижению на мировом рынке российских товаров с помощью повышения конкурентной их способности.

ИЕРАРХИЯ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ

В Федеральном законе от 27.12.2002 года № 184-ФЗ «О техническом регулировании» установлено, что базовым элементом нормативно-правового регулирования признается технический регламент как документ, который принят международным договором РФ, ратифицированным в порядке, установленном законодательством РФ, или федеральным законом, или указом Президента РФ, или постановлением Правительства РФ, и установлены обязательные для применения и исполнения требования к объектам технического регулирования. Разработчиком проекта технического регламента может быть любое юридическое или физическое лицо. О разработке проекта технического регламента должно быть опубликовано уведомление в печатном издании федерального органа исполнительной власти по техническому регулированию и в информационной системе общего пользования в электронно-цифровой форме. Следует учесть, что существует система нормативно-правовых и нормативно-технических актов по метрологии, как совокупность актов, принимаемых на базе и во исполнение основного законодательства и представляющая единую систему правовых основ метрологии в Российской Федерации, построенную на принципах иерархии [2]. Существующую систему нормативно-правовых и технических актов можно представить в виде пирамиды, верхушкой которой является статья 71 «р» Конституции РФ; следующую ступень занимает Федеральный закон от 26.06.2008 года № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», далее следуют важнейшие подзаконные акты, принимаемые в виде указов Президента РФ и постановлений Правительства РФ; основание пирамиды составляет самый значительный по объему массив нормативно-правовых и нормативно-технических актов межотраслевого значения, утверждаемых федеральным органом исполнительной власти, осуще-

ствляющим руководство вопросами метрологии в стране [3]. Известно, что в общей системе метрологических предписаний удельный вес технических актов и технических (метрологических) норм чрезвычайно велик, что обусловлено спецификой и сложностью принимаемых технических, методических, процедурных и иных решений, необходимых для реализации метрологических задач. Рекомендации федерального органа обозначаются, как известно, буквой «р», а рекомендации метрологических институтов – «МИ». Принимая во внимание большое количество стандартов, попытаемся обосновать необходимость соблюдения их требований. Так как в действующих стандартах не указывалось, какие из требований являются обязательными, а какие – добровольными, то участники рыночных отношений трактовали их по-разному. Это осложняло и замедляло развитие экономики, поэтому назрела необходимость на законодательном уровне разделить требования на обязательные к исполнению и применению и добровольные. В соответствии с Законом РФ «О стандартизации» к нормативным документам по стандартизации, действующим на территории Российской Федерации, относились: государственные стандарты; международные стандарты; правила, нормы и рекомендации по стандартизации; общероссийские классификаторы технико-экономической информации; стандарты отраслей; стандарты предприятий; стандарты научно-технических обществ и других общественных объединений [4]. Ныне действующий Федеральный закон от 24.12.2004 года № 184-ФЗ «О техническом регулировании» отменил ряд документов, оставив: национальные стандарты; правила стандартизации, нормы и рекомендации в области стандартизации; общероссийские классификаторы технико-экономической и социальной информации; стандарты организаций. Термин национальный стандарт, в отличие от государственного стандарта, подчеркивает его негосударственный (добровольный в применении) характер, а с другой стороны – распространяет область действия стандарта на всю территорию Российской Федерации. Если национальный стандарт может применяться в общероссийском масштабе, то стандарты организаций являются нормативными документами локального значения, разрабатываемыми в конкретной организации и являющиеся объектом авторского права. И национальные стандарты, и стандарты организаций должны способствовать осуществлению целей стандартизации и соответствовать ее основным принципам. Федеральным законом от 24.12.2004 года № 184-ФЗ «О техническом регулировании» установлено, что до вступления в силу соответствующих технических регламентов требования к продукции, установленные нормативно-правовыми актами РФ и нормативными документами федеральных органов исполнительной власти, подлежат обязательному исполнению в части предупреждения действий, вводящих в заблуждение при-

обретателя. При этом постановлением Госстандарта РФ от 30.01.2004 года № 4 «О национальных стандартах РФ» принято, что национальными стандартами являются государственные и межгосударственные стандарты, введенные в действие Госстандартом РФ до 1.07.2003 года. Кроме этого, в случае отсутствия требований технических регламентов в отношении оборонной продукции (работ, услуг), поставляемой для федеральных государственных нужд по государственному оборонному заказу, продукции (работ, услуг), используемой в целях защиты сведений, составляющих государственную тайну или относимых к охраняемой в соответствии с законодательством Российской Федерации информации ограниченного доступа, продукции (работ, услуг), сведения о которой составляют государственную тайну, – обязательными являются требования к продукции, ее характеристикам и требования к процессам производства, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, установленные федеральными органами исполнительной власти, являющимися в пределах своей компетенции государственными заказчиками оборонного заказа, и (или) государственным контрактом (ст. 5 Федерального закона «О техническом регулировании»).

ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ПО МЕТРОЛОГИИ

Основополагающие нормативные документы регламентируют практически все метрологические аспекты и виды метрологической деятельности. В группу основополагающих стандартов, правил (ПР) и рекомендаций метрологических институтов (МИ) входят около 150 документов ГСИ [5]. Большая часть документов ГСИ регламентирует организацию и порядок выполнения различных видов метрологических работ (поверка средств измерений, разработка и аттестация методик выполнения измерений, метрологическая экспертиза технической документации, испытания средств измерений в целях утверждения типа, государственный метрологический контроль и надзор, анализ состояния измерений, аккредитация метрологических служб, типовые положения о метрологической службе и другие вопросы).

Другая часть основополагающих документов ГСИ регламентирует методики проведения метрологических работ (оценивание погрешности измерений, установление межповерочного интервала, оценивание метрологических характеристик средств измерений, выбор средств измерений, расчет экономического эффекта от внедрения средств и методик выполнения измерения, установление значений параметров методик поверки и другие вопросы).

Еще одна часть основополагающих документов ГСИ устанавливает метрологические термины и их определения, единицы величин, классы точности

и нормируемые метрологические характеристики средств измерений, формы представления погрешностей и др.

Деятельность по метрологическому обеспечению предприятий и организаций подлежит надзору со стороны Росстандарта. Государственный метрологический надзор за обеспечением единства измерений осуществляют должностные лица Росстандарта – государственные инспекторы. Государственный метрологический надзор осуществляется: за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованными методиками выполнения измерений, эталонами единиц величин, соблюдением метрологических правил и норм; за количеством товаров, отчуждаемых при совершении торговых операций; за количеством фасованных товаров в упаковках любого вида при их расфасовке и продаже.

Ответственность за нарушение метрологических норм и правил установлена Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений». К юридическим лицам, их руководителям и работникам, индивидуальным предпринимателям, а также к должностным лицам федеральных органов исполнительной власти, осуществляющих функции по выработке государственной политики и нормативно-правовому регулированию, оказанию государственных услуг, управлению государственным имуществом в области обеспечения единства измерений, а также федеральных органов исполнительной власти, осуществляющих государственный метрологический надзор, и подведомственных им организаций, допустившим нарушения законодательства Российской Федерации об обеспечении единства измерений, применяются соответствующие положения действующего законодательства.

ОСНОВНЫЕ МЕЖДУНАРОДНЫЕ НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ПО МЕТРОЛОГИИ

Для реализации на практике единства измерений в международном масштабе необходимы соответствующие нормативные документы, устанавливающие рекомендации, позволяющие обеспечить единство измерений, и введенные в национальные системы нормы и правила в области метрологии. Такие нормативные документы разработаны и разрабатываются по мере возникновения новых потребностей международными организациями. Международные нормативные документы по содержанию и области применения охватывают четыре составляющие метрологической практики:

- терминологию в области метрологии;
- единицы величин, их наименование, обозначение и определение;
- требования к метрологическим характеристикам средств измерений;
- способы выражения погрешностей, результатов измерений величин;

В области терминологии важнейшим документом является «Международный словарь основных и общих терминов в метрологии». В подготовке словаря принимали участие специалисты, назначенные семью международными организациями, в число которых входят ИСО, МЭК, МОЗМ, МБМВ [6]. Словарь содержит приемлемые для широких кругов термины с описанием отражаемых ими понятий. Кроме этого общего словаря издается «Словарь по законодательной метрологии», в котором освещается деятельность государственных метрологических служб в различных странах мира. Издает этот словарь Международная организация законодательной метрологии.

В области единиц величин главным документом является Международная система единиц СИ, принятая в 1960 году на 9 Генеральной конференции по мерам и весам. Система единиц СИ является основой унификации применяемых единиц измерения для обеспечения единства измерений. С развитием научно-технического прогресса повышаются требования к степени точности измерений национальных эталонов. А это, в конечном счете, достигается пересмотром трактовки основных и производных единиц СИ, реализацией их на более высоком уровне точности. Придавая особую значимость систематизации всех материалов по совершенствованию Международной системы единиц. Международное бюро мер и весов опубликовало сборник «Международная система единиц СИ», который расценивается как важнейший основополагающий международный нормативный документ по метрологии. Величинами и единицами в области метрологии занимаются и крупнейшие международные организации – ИСО и МЭК. Международные стандарты ИСО 1000 «Единицы СИ и рекомендации по использованию их дольных и кратных и других единиц» и ИСО 31 «Величины и единицы» являются основополагающими международными нормативными документами по унификации величин и единиц, широко применяемых в научных и технических областях [7].

Указанные международные документы были использованы при создании проекта российского государственного стандарта «ГСИ. Физические величины и их единицы», который решено применять в качестве межгосударственного в рамках СНГ.

К международным документам, содержащим требования к метрологическим характеристикам средств измерений, относятся:

- спецификации на эталоны;
- Положение о Международной температурной шкале 1990 года (МТШ-90);
- международные рекомендации МОЗМ, международные стандарты ИСО и МЭК на технические требования к средствам измерений и методам их поверки.

Известно, что обработка результатов измерений во всех странах проводится с использованием аппарата теории вероятностей и математической статис-

тики, при этом погрешности подразделяются на случайные и систематические. Однако оценки погрешностей, значения и формирование доверительных интервалов вероятностей, применяемых на практике в метрологических лабораториях разных стран, различаются между собой. Особые затруднения возникли у МБМВ при проведении сличения эталонов [8], так как, оказалось, трудно сравнить их результаты между собой и с требованиями международных спецификаций и стандартов [9], применение понятия «неопределенность измерений», что и стимулировало указанное выше направление деятельности международных организаций [10].

Некоторые отечественные специалисты в области метрологии считают нецелесообразным применение в России понятия «неопределенность измерений», мотивируя это ошибочным (на наш взгляд) утверждением, что «неопределенность занимает не зависящее положение от погрешности измерений» [11], хотя толкование этого термина базируется на термине «стандартное отклонение». Тем не менее следует учитывать широкое применение понятия «неопределенность измерений» в зарубежной метрологической практике, что необходимо для взаимопонимания в международном сотрудничестве по метрологии: «неопределенность измерений – это параметр, характеризующий рассеяние результатов измерений в серии вследствие влияния случайных и не исключенных систематических погрешностей в виде оценок средней квадратичной погрешности измерений или доверительных границ погрешности измерений».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лифиц И.М.* Стандартизация, метрология и подтверждение соответствия. М., 2013. 411 с.
2. *Бегунов А.А.* Метрология в пищевой и перерабатывающей промышленности. М., 2005. 449 с.
3. *Радкевич Я.М., Схиртладзе А.Г., Лактионов Б.И.* Метрология, стандартизация и сертификация. 2-е изд. М., 2006. 800 с.
4. *Кошевая И.П., Канке А.А.* Метрология, стандартизация, сертификация. М., 2009. 416 с.
5. *Голуб О.В.* Стандартизация, метрология и сертификация. Новосибирск, 2009. 335 с.
6. *Эрастов В.Е.* Метрология, стандартизация и сертификация. М., 2008. 208 с.
7. *Марусина М.Я. и др.* Основы метрологии, стандартизации и сертификации. СПб., 2009. 164 с.
8. *Пикула Н.П.* Метрология, стандартизация и сертификация. Томск., 2010. 185 с.
9. *Коловский Ю.В.* Метрология, стандартизация и технические измерения. Красноярск, 2009. 432 с.
10. *Походун А.И.* Экспериментальные методы исследований. Погрешности и неопределенности измерений. СПб., 2006. 112 с.
11. *Романов В.Н.* Методы обработки результатов измерений. СПб., 2005. 112 с.