

Analiza środowiskowa, żywności i leków CHC023057L

Ocena przydatności tłuszczów do spożycia – wyznaczanie liczb tłuszczowych.

Tłuszcze (lipidy) stanowią złożoną grupę związków. Pod względem chemicznym są to estry glicerolu w wyższych kwasów tłuszczowych. Są nierozpuszczalne w wodzie, natomiast dobrze w związkach organicznych (np. alkohole, aceton, chloroform, eter dietylowy, eter naftowy).

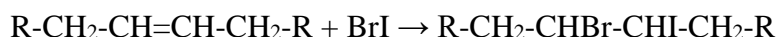
W przemyśle tłuszcze otrzymywane są w wyniku prasowania, wytapiania lub ekstrakcji. Stosowane są m.in. do celów spożywczych (około 80%), do wyrobu mydeł, detergenty oraz w syntezie chemicznej.

W celu oceny przydatności tłuszczu jako produktu żywnościowego lub przemysłowego, wyznacza się niektóre z jego właściwości fizycznych i chemicznych, m.in. gęstość, temperaturę topnienia, i tzw. *liczby tłuszczowe*. Liczby tłuszczowe służą do określenia charakterystyki tłuszczów oraz zmian zachodzących w tłuszczu podczas przechowywania. Należą do nich liczby [1,2]:

1. jodowa (LI)
2. zmydlenia (LZ)
3. kwasowa (LK)
4. estrowa (LE)
5. nadtlenkowa (LOO).

Liczby charakterystyczne mogą służyć do badania rodzaju tłuszczu (LJ, LZ, LE) oraz jego jakości (LK, LOO).

Liczba jodowa (LI) – jest to liczba gramów chlorowca w przeliczeniu na jod, która przyłącza się w określonych warunkach do podwójnych wiązań kwasów tłuszczowych znajdujących się w 100 g badanego produktu. Liczba jodowa służy do identyfikacji tłuszczów, ponieważ jest miernikiem zawartości w tłuszczu nienasyconych kwasów tłuszczowych. Kwasy nienasycone łatwo przyłączają jod w miejscu podwójnych wiązań. Czyli stanowi ona liczbę zawartych w tłuszczu wiązań nienasyconych, zatem większymi wartościami LI będą charakteryzowały się tłuszcze bardziej płynne.



W Tabeli 1 zamieszczono zakres liczb jodowych podawanych przez normy [3-5].

Tabela 1.	
Tłuszcz	zakres LI
olej sojowy	124-139
olej słonecznikowy	136-148
olej rzepakowy	110-126
olej palmowy	50-55
olej kokosowy	6-11
olej lniany	170-200
oliwa z oliwek	75-94
smalec	45-70
masło	26-38

Liczba zmydlenia (LZ) – pozwala na określenie średniej masy cząsteczkowej kwasów tłuszczowych. Jest to liczba miligramów KOH potrzebna do zmydlenia zestryfikowanych i zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g badanego tłuszczu. Wodorotlenek potasu przyspiesza hydrolizę tłuszczu. Tłuszcze zawierające stosunkowo dużą liczbę estrów kwasów o mniejszej masie molowej mają wysokie liczby zmydlenia (np. masło kokosowe). Natomiast tłuszcze o dużej zawartości estrów kwasów tłuszczowych o wysokiej masie molowej mają niskie liczby zmydlenia (np. olej rzepakowy) – Tabele 2 i 3.

Tabela 2. Zależność wartości LZ od długości łańcucha węglowego kwasu tłuszczowego obecnego w niektórych tłuszczach [1-5].

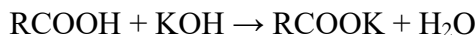
LZ	Kwas tłuszczowy	Tłuszcz (występowanie kwasu)
około 175	erukowy	olej rzepakowy
około 190	linolenowy	olej lniany
200-210	palmitynowy	tłuszcze zwierzęce i roślinne
240-250	mirystynowy	masło kokosowe

Tabela 3. LZ niektórych tłuszczów jadalnych [1].

Produkt	zakres LZ
wosk pszczeli	87-103
tłuszcze zwierzęce ogólnie:	170-270
smalec wieprzowy	194-203
łój wołowy	193-200
masło	209-240
tran	175-197
tłuszcze roślinne ogólnie:	185-200
oliwa z oliwek	187-196
olej arachidowy	188-197
olej sojowy	190-194
olej rzepakowy	168-179
olej słonecznikowy	188-194
olej lniany	187-195
margaryna	190-200

Liczba estrowa (LE) – stanowi różnicę wartości liczby kwasowej (LK) i liczby zmydlenia (LZ). LE świadczy o długości łańcuchów kwasów tłuszczowych, wchodzących w skład glicerydów danego tłuszczu. Jest tym wyższa, im łańcuchy są krótsze. Wyraża się ją jako liczbę miligramów KOH potrzebną do zmydlenia zestryfikowanych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g badanego tłuszczu. W tłuszczach obojętnych, tj. nie zawierających wolnych kwasów tłuszczowych LE jest równa LZ.

Liczba kwasowa (LK) – określa liczbę wolnych kwasów tłuszczowych. Wyraża się ją jako ilość miligramów KOH potrzebną do zobojętnienia kwasów tłuszczowych zawartych w 1 g badanego tłuszczu.



LK jest miarą zawartości wolnych kwasów tłuszczowych, czyli określa stopień hydrolizy tłuszczu, czyli jego świeżości. Nie jest ona wartością stałą dla danego gatunku tłuszczu. Im bardziej zjełczały tłuszcz tym wyższa wartość LK i niższa wartość LI. Maksymalne dopuszczalne wartości LK w wybranych tłuszczach zawiera Tabela 4.

Tabela 4. Maksymalna dopuszczalna wartość LK w wybranych produktach [1-5].

Produkt	LK
masło śmietankowe	2,0
margaryna	1,5
smalec	5,0
oliwa z oliwek	6,6 (rafinowana 0,6)
olej sojowy	0,3
olej kokosowy	
olej rzepakowy	
olej słonecznikowy	
olej palmowy	

Liczba nadtlenkowa (LOO) – jest to liczba cm^3 mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ potrzebna do zmiareczkowania jodu wydzielonego z roztworu KI w wyniku działania nadtlenków zawartych w 1 g tłuszczu. Liczba ta jest miarą zawartości nadtlenków (pierwotne produkty utleniania lipidów, wodoronadtlenki) i traktowana jest jako wskaźnik stopnia zjełczenia (utlenienia) tłuszczu (Tabela 5).

Tabela 5. Maksymalna dopuszczalna wartość LOO w wybranych tłuszczach [1-5].

Produkt	LOO
masło	2,0
margaryna	1,5
smalec	5,0
oliwa z oliwek	20,0
olej sojowy	5,0
olej kokosowy	
olej rzepakowy	
olej słonecznikowy	
olej palmowy	

Podsumowując:

LICZBA JODOWA – miara zawartości w tłuszczu nienasyconych kwasów tłuszczowych,

LICZBA ZMYDELENIA – pozwala na określenie średniej masy cząsteczkowej kwasów tłuszczowych,

LICZBA ESTROWA – świadczy o długości łańcuchów kwasów tłuszczowych,

LICZBA KWASOWA – określa ilość wolnych kwasów tłuszczowych, stąd jest miarą świeżości tłuszczu,

LICZBA NADTLLENKOWA – miara zawartości nadtlenków, wskaźnik stopnia zjełczenia tłuszczu.

1. Oznaczanie liczby zmydlenia (LZ) – wg [6].

Zasada metody:

Metoda polega na zmydleniu zestryfikowanych i zobojętnieniu wolnych kwasów tłuszczowych nadmiarem roztworu KOH, a następnie ilościowym oznaczeniu niezwiązanego KOH przez miareczkowanie mianowanym roztworem HCl.

Odczynniki:

- roztwór KOH, 0,5000 mol/dm³
- etanol, 96%
- mianowany roztwór HCl, 0,5000 mol/dm³
- fenoloftaleina, 1% roztwór alkoholowy

Wykonanie oznaczenia:

- do kolby stożkowej o pojemności 200–300 cm³ odważyć 2 g tłuszczu z dokładnością do 0,001 g (tłuszcze stałe roztopić na łaźni wodnej),
- dodać 25,00 cm³ 0,5000 mol/dm³ roztworu KOH i 50,0 cm³ etanolu,
- zawartość kolby ogrzewać w łaźni wodnej przez 20 minut mieszając co jakiś czas,
- po zakończeniu zmydlenia tłuszczu mieszanina powinna być klarowna,
- dodać 3-4 krople fenoloftaleiny (różowe zabarwienie),
- nadmiar KOH odmiareczkować mianowanym roztworem HCl (PK miareczkowania = odbarwienie roztworu),
- wykonać ślepią próbę z zachowaniem tych samych warunków.

Obliczenie wyników:

Liczbę zmydlenia obliczyć ze wzoru:

$$LZ = [C_{HCl} * (V_0 - V) * M_{KOH}] / m$$

gdzie:

LZ – liczba zmydlenia, [mg KOH/ g tłuszczu]

C_{HCl} – stężenie mianowanego roztworu HCl, [mol/dm³]

V – objętość mianowanego roztworu HCl zużytego do zmiareczkowania analizowanej próbki, [cm³]

V₀ – objętość mianowanego roztworu HCl zużytego do zmiareczkowania próbki ślepej, [cm³]

M_{KOH} – masa molowa KOH, [mol/dm³]

m – masa analizowanej próbki, [g].

2. Oznaczanie liczby kwasowej (LK) - wg [7].

Zasada metody:

Metoda polega na zobojętnieniu mianowanym roztworem KOH wolnych kwasów tłuszczowych występujących w badanej próbce tłuszczu.

Odczynniki:

- rozpuszczalnik (etanol:eter dietylowy, 1:1, v/v),
- mianowany roztwór KOH, 0,1000 mol/dm³
- fenoloftaleina, 1% roztwór alkoholowy

Wykonanie oznaczenia:

- do kolby stożkowej o pojemności 200–300 cm³ odważyć 10 g tłuszczu z dokładnością do 0,001 g (tłuszcze stałe roztopić na łaźni wodnej),
- dodać 50,0 cm³ rozpuszczalnika (mieszanina etanol:eter dietylowy (1:1)),
- zawartość kolby dokładnie wymieszać do momentu rozpuszczenia próbki,
- dodać 3-4 krople fenoloftaleiny,
- miareczkować mianowanym roztworem KOH,
- PK miareczkowania = dodanie 1 kropli titrantu spowoduje zauważalną zmianę zabarwienia utrzymującą się co najmniej 15 sekund),
- wykonać ślepią próbę z zachowaniem tych samych warunków.

Obliczenie wyników:

Liczbę kwasową obliczyć ze wzoru:

$$LK = [C_{KOH} * (V - V_0) * M_{KOH}] / m$$

gdzie:

LK – liczba zmydlenia, [mg KOH/ g tłuszczu]

C_{KOH} – stężenie mianowanego roztworu KOH, [mol/dm³]

V – objętość mianowanego roztworu KOH użytego do zmiareczkowania analizowanej próbki, [cm³]

V₀ – objętość mianowanego roztworu KOH użytego do zmiareczkowania próbki ślepej, [cm³]

M_{KOH} – masa molowa KOH, [g/mol]

m – masa analizowanej próbki, [g].

3. Oznaczanie liczby nadtlenkowej (LOO) – wg [8].

Zasada metody:

Metoda polega na ilościowym oznaczeniu jodu wydzielonego z jodku potasu w wyniku działania nadtlenków znajdujących się w badanym tłuszczu. Uwolniony jod (w ilości równoważnej do oznaczanego składnika) miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu(VI). Ilość nadtlenków w próbce wyraża się jako miliekwiwalenty aktywnego tlenu zawarte w 1 kg tłuszczu [mEq O/kg tłuszczu] dokładnie w chwili pomiaru.

Odczynniki:

- chloroform
- kwas octowy lodowaty, 99,5%
- KI, roztwór nasycony
- mianowany roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,0100 mol/dm³
- skrobia, roztwór 1%

Wykonanie oznaczenia:

- do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 200–300 cm³ odważyć 1 g tłuszczu z dokładnością do 0,001 g,
- dodać 10,0 cm³ chloroformu i mieszać do rozpuszczenia próbki,
- dodać 15,0 cm³ CH_3COOH lodowatego oraz 1,00 cm³ KI
- kolbę natychmiast zamknąć korkiem,
- mieszać około 1 minutę,
- odstawić w ciemne miejsce na 5 minut,
- po tym czasie dodać 75,0 cm³ wody destylowanej,
- miareczkować mianowanym roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do koloru słomkowego,
- dodać 5 kropli roztworu skrobi (do pojawienia się ciemnognatowego zabarwienia),
- zawartość kolby dalej miareczkować do PK miareczkowania = odbarwienie roztworu utrzymujące się co najmniej 30 sekund,
- wykonać ślepa próbę z zachowaniem tych samych warunków.

Obliczenie wyników:

Liczbę nadtlenkową, wyrażoną w milirównoważnikach aktywnego tlenu na kg tłuszczu, obliczyć ze wzoru:

$$\text{LOO} = [1000 * (\text{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} * (\text{V} - \text{V}_0))] / \text{m}$$

gdzie:

LOO – liczba nadtlenkowa, [m Eq O/ kg tłuszczu]

$\text{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – stężenie mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, [mol/dm³]

V – objętość mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego do zmiareczkowania analizowanej próbki, [cm³]

V_0 – objętość mianowanego roztworu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zużytego do zmiareczkowania próbki ślepej, [cm³]

m – masa analizowanej próbki, [g]

1000 – współczynnik przeliczeniowy liczby cm³ zużytego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na milirównoważniki tlenu w 1 kg tłuszczu.

4. Oznaczanie liczby estrowej (LE)

Oblicz się z różnicy pomiędzy liczbą zmydlenia i kwasową.

$$LE = LZ - LK$$

5. Wpływ ogrzewania na jakość tłuszczu

Wykonanie oznaczenia:

- do kolby stożkowej o pojemności 200–300 cm³ odważyć około 30 g tłuszczu,
- zmierzyć temperaturę tłuszczu (zapisać),
- ogrzewać około 15 minut,
- ponownie zmierzyć temperaturę tłuszczu (zapisać),
- wyznaczyć wartość LK i LOO wg pkt. 2 i 3.

SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie powinno zawierać:

- dokładny opis wykonania oznaczenia,
- zestawienie uzyskanych wyników,
- obliczenia,
- wnioski powinny zawierać charakterystykę badanych tłuszczu,
- uzasadnienie dlaczego wyznaczając wpływ ogrzewania na jakość tłuszczu wyznaczano tylko LK i LOO,
- omówić wpływ ogrzewania na wartości LK i LOO.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa pod red. M. Obiedzińskiego, Wybrane zagadnienia z analizy żywności. Wydawnictwo SGGW, Warszawa 2009.
2. Krzechowska M., Podstawy chemii ogólnej i środowiska przyrodniczego. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2007.
3. Norma PN-A-86908:2000. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Rafinowane oleje roślinne.
4. Norma BN-91/8052-01. Oliwy z oliwek.
5. Norma PN-EN ISO 5555:2002. Tłuszcze zwierzęce jadalne topione.
6. PN-EN ISO 3657:2004. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby zmydlenia.
7. PN-EN ISO 660:2005. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby kwasowej i kwasowości.
8. PN-EN ISO 3960:2017-03. Oleje i tłuszcze roślinne oraz zwierzęce – Oznaczanie liczby nadtlenkowej.