

Марченко Л.А., Лисовая Е.В., Боковикова Т.Н., Викторова Е.П.
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ
ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФОЛИПИДОВ СОЕВЫХ МАСЕЛ
С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

Марченко Людмила Анатольевна, кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия

E-mail: artemej@mail.ru

Тел.: 8(918) 465 25 85

Лисовая Екатерина Валериевна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела пищевых технологий, контроля качества и стандартизации

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

E-mail: e.kabalina@mail.ru

Тел.: 8(862) 252 18 41

Боковикова Татьяна Николаевна, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, Россия

E-mail: tbokovikova@mail.ru

Тел.: 8(918) 467 29 90

Викторова Елена Павловна, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник отдела пищевых технологий, контроля качества и стандартизации

Краснодарский научно-исследовательский институт хранения и переработки сельскохозяйственной продукции – филиал ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», Краснодар, Россия

E-mail: kisp@kubannet.ru

Тел.: 8(862) 252 06 40

Эффективность гидратации, являющейся первой стадией рафинации растительных масел, зависит, в первую очередь, от способности гидратирующего агента переводить негидратируемые водой фосфолипиды, в их гидратируемые формы, представляющие собой комплексные соединения с ионами поливалентных металлов, при этом наибольшее отрицательное влияние на качество гидратированных масел и получаемых лецитинов, с точки зрения снижения их устойчивости к окислению, оказывают ионы железа и меди. Представляет интерес исследование возможности применения в качестве гидратирующего агента растворов яблочной кислоты. Процесс комплексообразования яблочной кислоты с ионами железа и меди исследовали методом потенциометрического титрования. Установлено, что внесение в раствор яблочной кислоты ионов железа и меди приводит к снижению значений рН, что свидетельствует о наличии комплексообразования в указанных системах. Установлено, что яблочная кислота

с ионами железа образует более устойчивые комплексы по сравнению с ионами меди. Показано, что устойчивость комплексов яблочной кислоты с ионами железа типа [MeL₂] и ионами меди типа [MeL], образующихся в системе в максимальном количестве, значительно выше, чем устойчивость комплексных соединений фосфатидилсеринов, фосфатидилинозитолов и фосфатидных кислот с указанными ионами. Сравнение констант устойчивости комплексов ионов железа и меди с янтарной и яблочной кислотами показало, что комплексы «Me – яблочная кислота» являются более устойчивыми. Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать в качестве гидратирующего агента для гидратации фосфолипидов из растительных масел водные растворы яблочной кислоты.

Ключевые слова: растительные масла, лецитины, гидратация, фосфолипиды, ионы металлов, яблочная кислота, комплексообразование, константы устойчивости.



Для цитирования: Сравнительная оценка устойчивости комплексов яблочной кислоты и фосфолипидов соевых масел с ионами железа и меди / Марченко Л.А., Лисовая Е.В., Боковикова Т.Н., Викторова Е.П. // Новые технологии. 2020. Вып. 3(53). С. 55-62. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10306.

Marchenko L.A., Lisovaya E.V., Bokovikova T.N., Victorova E.P.

A COMPARATIVE EVALUATION OF THE STABILITY OF APPLE ACID COMPLEXES AND SOYA OIL PHOSPHOLIPIDS WITH IRON AND COPPER IONS

Marchenko Lyudmila Anatolyevna, Candidate of Chemistry, an associate professor, head of the Department of Chemistry

FSBEI of HE «Kuban State Technological University», Krasnodar, Russia

E-mail: artemej@mail.ru

Tel.: 8(918) 465 25 85

Lisovaya Ekaterina Valerievna, Candidate of Technical Sciences, a senior researcher of the Department of Food Technologies, Quality Control and Standardization

Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking», Krasnodar, Russia

E-mail: e.kabalina@mail.ru

Tel.: 8(862) 252 18 41

Bokovikova Tatyana Nikolaevna, Doctor of Technical Sciences, a professor, a professor of the Department of Chemistry

FSBEI of HE «Kuban State Technological University», Krasnodar, Russia

E-mail: tbokovikova@mail.ru

Tel.: 8(918) 467 29 90

Victorova Elena Pavlovna, Doctor of Technical Sciences, a professor, a chief researcher of the Department of Food Technologies, Quality Control and Standardization

Krasnodar Research Institute for Storage and Processing of Agricultural Products – a branch of the Federal State Budgetary Scientific Institution «The North Caucasian Federal Scientific Center for Horticulture, Viticulture, Winemaking», Krasnodar, Russia

E-mail: kisp@kubannet.ru

Tel.: 8(862) 252 06 40

The effectiveness of hydration, which is the first stage of refining vegetable oils, depends primarily on the ability of the hydrating agent to convert nonhydratable phospholipids into their hydratable forms. The latter are complex compounds with polyvalent metal ions. Iron and copper ions have a negative effect on the quality of hydrated oils and the resulting lecithins, as their resistance to oxidation reduces. Malic acid solutions can be used as a hydrating agent.

The complexation process of malic acid with iron and copper ions was studied by potentiometric titration. It was established that the introduction of iron and copper ions into the malic acid solution led to a decrease in pH values, which indicated the presence of complexation in these systems. It was established that malic acid with iron ions formed more stable complexes compared to copper ions. It was shown that the stability of complexes of malic acid with iron ions of [MeL₂] type and copper ions of [MeL] type, formed in the system in the maximum amount, was significantly higher than the stability of the complex compounds of phosphatidylserines, phosphatidylinositols and phosphatidic acids with these ions. Comparison of the stability constants of complexes of iron and copper ions with succinic and malic acids showed that «Me – malic acid complexes» were more stable. Thus, the obtained results allow us to recommend aqueous solutions of malic acid as a hydrating agent for hydration of phospholipids from vegetable oils.

Key words: *vegetable oils, lecithins, hydration, phospholipids, metal ions, malic acid, complexation, stability constants.*

For citation: Marchenko L.A., Lisovaya E.V., Bokovikova T.N., Victorova E.P. A comparative evaluation of the stability of apple acid complexes and soya oil phospholipids with iron and copper ions // *Novye Tehnologii (Majkop)*. 2020. Issue 3(53). P. 55-62. DOI: 10.24411/2072-0920-2020-10306.

В технологии переработки растительных масел основополагающим процессом является их рафинации, при этом первой стадией этого процесса, от эффективности которой зависят последующие стадии рафинации, является стадия гидратации, предусматривающая выведение из нерафинированных масел фосфолипидов с получением гидратированных масел и пищевых добавок – лецитинов [1, 2].

Однако, учитывая, что в нерафинированных маслах, наряду с гидратируемыми водой фосфолипидами, содержатся и негидратируемые фосфолипиды, на эффективность гидратации влияет, в большей степени, способность гидратирующего агента переводить негидратируемые фосфолипиды в их гидратируемые формы.

Известно, что значительная доля негидратируемых фосфолипидов, содержащихся в растительных маслах, представляет собой комплексные соединения с ионами поливалентных металлов (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ и Cu²⁺), при этом наибольшее отрицательное влияние на качество гидратированных масел и получаемых лецитинов, с точки зрения снижения их устойчивости к окислению, оказывают ионы железа и меди [1, 2].

Учитывая это, для гидратации растительных масел необходимо подобрать такой гидратирующий агент, который бы обеспечил не только перевод комплексов негидратируемых фосфолипидов в гидратируемые формы, но и инактивировал ионы металлов переменной валентности, а именно, ионы железа и меди.

В научной литературе имеются данные об использовании в качестве гидратирующих агентов водных растворов кислотных реагентов, в частности, кислотных реагентов, содержащих лимонную и (или) янтарную кислоты [2-5].

Однако, янтарная кислота является дорогостоящей кислотой, а также менее доступна с точки зрения промышленного производства.

Учитывая это, научный и практический интерес представляет исследование возможности применения в качестве гидратирующего агента яблочной кислоты, являющейся более доступной и цена которой в 1,5 раза ниже цены янтарной.

Кроме этого, яблочная кислота проявляет физиологическую активность: стимулирует обмен веществ, улучшает кровообращение и является типичным метаболитом [6], что очень важно, так как некоторое количество гидратирующего агента остается в получаемых продуктах – гидратированном масле и лецитине.

Целью исследования являлось проведение сравнительной оценки устойчивости комплексов яблочной кислоты и фосфолипидов соевых масел с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} для определения возможности применения растворов яблочной кислоты в качестве гидратирующего агента.

Известно, что яблочная кислота является оксикислотой, содержащей два типа функциональных групп – две карбоксильных и одну гидроксильную, при этом катионы металлов таких, как Sc^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} и In^{2+} , могут вытеснять не только протоны карбоксильных групп, но и протон гидроксильной группы яблочной кислоты [7].

В работе [8] установлено, что комплексы ионов ртути (II) с яблочной кислотой в водных растворах являются мооядерными и имеют следующий состав: HgOHL^- и $\text{Hg}(\text{OH})_2\text{L}^{2-}$.

Авторами работы [6] получены билигандные комплексы Cu^{2+} , в которых в качестве кислородсодержащего лиганда взята яблочная кислота, а в качестве азот-содержащего лиганда – имидазол. К сожалению, в литературе сведения о комплексообразовании яблочной кислоты с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} крайне ограничены.

Для исследования процесса комплексообразования яблочной кислоты с Fe^{3+} и Cu^{2+} в водных растворах применяли метод рН-метрического титрования, отличающийся простотой и высокой воспроизводимостью результатов измерения.

С целью установления состава комплексных соединений яблочной кислоты с Fe^{3+} и Cu^{2+} и расчета констант устойчивости полученных комплексов активность протонов измеряли на предварительно откалиброванном с помощью стандартных буферных растворов иономере И-130.2М с использованием рабочего электрода ЭСЛ-43-07 и электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ.1, при этом температуру рабочих растворов поддерживали на уровне $20 \pm 2^\circ\text{C}$ при помощи термостатирования. Требуемое значение рН растворов создавали с помощью растворов NaOH и HClO_4 , а для поддержания постоянной ионной силы ($I=0,1$) использовали раствор NaClO_4 . В качестве титранта служил $0,01$ моль/дм³ водный раствор NaOH . Потенциометрическое титрование проводили по стандартной методике. ЭДС измеряли в цепи: $\text{Ag} | \text{AgCl} || \text{KCl}_{\text{нас}} | \text{H}_2\text{L} || \text{HClO}_4$, при этом равновесие считали установившимся, если измеренное значение ЭДС не изменялось в пределах $\pm 0,0005$ в течение 5 минут. Градуировку стеклянного электрода проводили по стандартным растворам соляной кислоты при ионной силе, равной $0,1$. Полученные данные обрабатывали по методу наименьших квадратов.

При моделировании процесса комплексообразования для построения матрицы использовали метод Ирвинга и Россоти, в основу которого положен общий расчет кривых образования комплексов по расхождениям рН-метрических кривых [9].

Процесс комплексообразования изучали путем моделирования, основой которого являлись экспериментальные данные титрования 50 см³ водного раствора, содержащего яблочную кислоту (0,001 моль/дм³) и FeCl₃ или CuCl₂ (0,001 моль/дм³), для поддержания постоянной ионной силы добавляли 5 см³ раствора NaClO₄ (1,0 моль/дм³), а в качестве титранта использовали раствор NaOH (0,01 моль/дм³), при этом измерение значения pH осуществляли после добавления в систему каждые 0,2 см³ титранта. Следует отметить, что молярное соотношение «ион металла-лиганд» соответствовало 1:1 и 1:2. Для определения состава и устойчивости образованных комплексов применяли метод математического моделирования, приведенный в работе [10].

Установлено, что при добавлении ионов железа и меди в раствор яблочной кислоты снижаются значения pH, при этом добавление ионов железа в большей степени снижает значение pH по сравнению с добавлением ионов меди. Это подтверждает процесс образования комплексов яблочной кислоты с ионами железа и меди.

В таблице 1 приведены константы устойчивости комплексов яблочной кислоты с ионами железа и меди, а также комплексов янтарной кислоты с ионами железа и меди для сравнения.

Таблица 1 – Сравнительная оценка констант устойчивости комплексов яблочной и янтарной кислот с ионами железа и меди

Состав комплексов	Логарифмы констант устойчивости комплексов ($\pm 0,02$)	
	Fe ³⁺	Cu ²⁺
Яблочная кислота		
Me ⁿ⁺ + H ₂ L ↔ [MeHL] ^{m+} + H ⁺	5,74	4,75
Me ⁿ⁺ + H ₂ L ↔ [MeL] ^{m+} + 2H ⁺	8,19	10,83
Me ⁿ⁺ + 2H ₂ L ↔ [Me(HL) ₂] ^{m+} + 2H ⁺	8,68	6,81
Me ⁿ⁺ + 2H ₂ L ↔ [MeL] ^{m+} + 4H ⁺	14,14	6,41
Янтарная кислота [3]		
Me ⁿ⁺ + H ₂ L ↔ [MeHL] ^{m+} + H ⁺	4,74	3,75
Me ⁿ⁺ + H ₂ L ↔ [MeL] ^{m+} + 2H ⁺	7,89	6,21
Me ⁿ⁺ + 2H ₂ L ↔ [Me(HL) ₂] ^{m+} + 2H ⁺	8,08	6,61
Me ⁿ⁺ + 2H ₂ L ↔ [MeL] ^{m+} + 4H ⁺	13,12	10,23

Анализ приведенных данных позволяет сделать вывод о том, что наиболее устойчивыми комплексами являются комплексы ионов железа с непротонированным лигандом при соотношении «Fe³⁺ – лиганд», равном 1:2, а также комплексы ионов меди с непротонированным лигандом при соотношении «Cu²⁺ – лиганд», равном 1:1. Следует отметить, что степень накопления указанных комплексов в интервале значений pH 2,9-5,8 составляет 71-79 %.

Кроме этого, установлено, что в процессе комплексообразования ионы Cu²⁺ и Fe³⁺ вытесняют протоны только карбоксильных групп яблочной кислоты, а также яблочная кислота с ионами железа образует более устойчивые комплексы по сравнению с ионами меди.

Сравнительный анализ значений констант устойчивости комплексных соединений ионов железа и меди с яблочной и янтарной кислотами показал, что комплексы ионов

железа и меди с яблочной кислотой являются более устойчивыми по сравнению с комплексами янтарной кислоты с этими ионами металлов.

Для сравнения и подтверждения эффективности применения растворов яблочной кислоты в качестве гидратирующего агента в таблице 2 приведены константы устойчивости комплексных соединений фосфатидилсеринов (ФС), фосфатидилинозитолов (ФИ) и фосфатидных кислот (ФК) соевых масел с ионами железа и меди.

Сравнительный анализ данных таблиц 1 и 2 показывает, что устойчивость комплексов яблочной кислоты с ионами железа типа $[MeL_2]$ и ионами меди типа $[MeL]$ значительно выше, чем устойчивость комплексных соединений фосфатидилсеринов, фосфатидилинозитолов и фосфатидных кислот с указанными ионами металлов.

Таблица 2 – Константы устойчивости комплексных соединений фосфолипидов с ионами железа и меди

Состав комплексных соединений	Логарифм констант устойчивости комплексных соединений ($\pm 0,02$)
ФС – Cu^{2+}	6,03
ФС – Fe^{3+}	7,37
ФИ – Cu^{2+}	5,62
ФИ – Fe^{3+}	6,34
ФК – Cu^{2+}	4,62
ФК – Fe^{3+}	5,68

Учитывая полученные экспериментальные данные, а также учитывая, что яблочная кислота более доступна, имеет низкую цену, чем янтарная кислота, а также проявляет физиологическую активность, перспективным является использование водных растворов яблочной кислоты в качестве гидратирующего агента, обеспечивающего перевод негидратируемых фосфолипидов в гидратируемые формы и инактивацию ионов металлов переменной валентности, что позволит увеличить при гидратации выход фосфолипидов, а, следовательно, и выход лецитинов, а также повысить стойкость к окислению не только гидратированного масла, но и лецитинов.

Литература:

1. Аругян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров: теоретические основы, практика, технология, оборудование. СПб: ГИОРД, 2004. 288 с.
2. Научно-практическое обоснование технологии получения лецитинов подсолнечных масел олеинового типа: монография / В.В. Илларионова [и др.]. Краснодар: Юг, 2010. 100 с.
3. Боковикова Т.Н. Химический состав, структура и свойства фосфолипидов масел семян подсолнечника современных типов и разработка технологии их выведения методом химической поляризации: автореф. дис... д-ра техн. наук: 05.18.06. Краснодар, 2000. 51 с.
4. Применение кислотных реагентов для гидратации растительных масел / Т.Н. Боковикова [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. 1998. №4. С. 37-38.
5. Герасименко, Е.О. Научно-практическое обоснование технологии рафинации подсолнечных масел с применением химических и электрофизических методов: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.06. Краснодар, 2004. 53 с.
6. Скорик Н.А., Бухольцева Е.И., Филиппова М.М. Соединения кобальта (II), меди (II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом // Вестник Томского государственного

университета. Химия. 2015. №2. С. 87-100.

7. Скорик Н.А., Артиш А.С. Устойчивость комплексов скандия, галлия, индия и тория с анионами некоторых органических кислот // Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30, №8. С. 1994-1997.

8. Корнев В.И., Кардапольцев А.А. Комплексы ртути (II) с яблочной кислотой в водном растворе // Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. 2008. Вып. 2. С. 58-64.

9. Россоти Ф. Термодинамика образования комплексных ионов металлов в растворах // Современная химия координационных соединений / под ред. Дж. Льюис, Р. Уилкинс. М: ИЛ, 1968. С. 18-79.

10. К вопросу моделирования комплексообразования в системе Ca^{2+} - лимонная кислота / Погребная В.Л. [и др.] // Известия Вузов. Пищевая технология. 1993. №1/2. С. 48-49.

Literature:

1. Arutyunyan N.S., Kornena E.P., Nesterova E.A. Refining oils and fats: theoretical foundations, practice, technology, equipment. St. Petersburg: GIOR, 2004. 288 p.

2. Scientific and practical justification of the technology for producing lecithins of oleic type sunflower oils: a monograph / V.V. Illarionova [et al.]. Krasnodar: Yug, 2010. 100 p.

3. Bokovikova T.N. The chemical composition, structure and properties of phospholipids of modern types of sunflower seed oils and the development of technology for their elimination by chemical polarization: abstract. dis ... Dr. of Tech. sciences: 05.18.06. Krasnodar, 2000. 51 p.

4. The use of acid reagents for hydration of vegetable oils / T.N. Bokovikova [et al.] // University proceedings. Food technology. 1998. No. 4. P. 37-38.

5. Gerasimenko E.O. Scientific and practical substantiation of the technology of refining sunflower oils using chemical and electrophysical methods: abstract ... Dr. of Tech. Sciences: 05.18.06. Krasnodar, 2004. 53 p.

6. Skorik N.A., Bukholtseva E.I., Filippova M.M. Compounds of cobalt (II), copper (II) and zinc with malic acid and imidazole // Tomsk State University Bulletin. Chemistry. 2015. No. 2. P. 87-100.

7. Skorik N.A., Artish A.S. Stability of complexes of scandium, gallium, indium and thorium with anions of some organic acids // Journal of Inorganic Chemistry. 1985. Vol. 30, No. 8. P. 1994-1997.

8. Kornev V.I., Kardapoltsev A.A. Complexes of mercury (II) with malic acid in aqueous solution // Bulletin of the Udmurt University. Physics. Chemistry. 2008. Issue 2. P. 58-64.

9. Rossoti F. Thermodynamics of the formation of complex metal ions in solutions // Modern Chemistry of coordination compounds / ed. J. Lewis, P. Wilkins. M: IL, 1968. P. 18-79.

10. On the issue of modeling complexation in the system of Ca^{2+} - citric acid / Pogrebnaya V.L. [et al.] // University News. Food technology. 1993. No. 1/2. P. 48-49.