

49. Целищев О.Б. Фото-автокаталітична конверсія метану у метанол. Реактор для проведення процесу / О.Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4(99). – С. 8 – 11. 50. Целищев А.Б. Установка для исследования процесса прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А.Б.Целищев // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 4. – С. 35 – 37. 51. Філончук А.В. Установка для проведення прямої конверсії метану в метанол фото-автокаталітичним методом / [А.В. Філончук, О.Б. Целищев, М.Г. Лорія, І.І. Захаров] // Вісник СНУ. – 2010. – № 6(148). – С. 23 – 26.

Поступила в редколлегию 27.10.11

УДК 664.8.036.2:665.347.8

П.В. ГУРСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Д.О. БІДЮК, асист. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Ф.В. ПЕРЦЕВОЙ, докт. техн. наук., проф. ХДУХТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ЛІПІДІВ ЯДРА СОНЯШНИКОГО НАСІННЯ ЗА ЙОГО ГІДРОТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

В статті наведені дослідження впливу гідротермічної обробки ядра соняшникового насіння з метою видалення максимально можливої кількості фенольних сполук на показники якості його жиру. Показано вплив різних факторів обробки на кислотне та пероксидне число, а також вивчено жирнокислотний склад олії обробленого ядра.

В статье приведены исследования влияния гидротермической обработки ядра подсолнечникового семени с целью удаления максимально возможного количества фенольных соединений на показатели качества его жира. Показано влияние разных факторов обработки на кислотное и перекисное число, а также изучен жирнокислотный состав масла обработанного ядра.

The goal of the research was to determine the influence of hydrothermal treatment on the quality of sunflower seed kernels oil, to remove the maximum amount of phenolic compounds. It shows the influence of various factors on acid value, peroxide value, and also studied the fatty acid composition of oil processed by the kernel.

Постановка проблеми в загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Насіння соняшника є основною олійною сировиною на Україні. Згідно з відомою класифікацією [1], окремо виділяють кондитерський тип соняшника, що є великонасінневою формою цієї культури зі специфічними властивостями та якістю насіння.

Вміст жиру в сучасних сортах соняшника кондитерського типу знаходиться в межах 40...45 %, білка – 22...26 %, що обумовлює доцільність споживання його ядра, а не отримання олії. Окрім цього присутність великої кількості біологічно активних сполук, у тому числі вітамінів, провітамінів, мінеральних речовин, обумовлюють його високу харчову та біологічну цінність [2] та можливість використання у складі продуктів харчування.

Використання білкових продуктів переробки соняшника в харчових технологіях добре відомо. Цими проблемами займалися і вітчизняні вчені (В.Г. Щербаков, В.Н. Красильников, Т.Т. Шакиров), і зарубіжні (S. Gonzalez Perez, F. Sosulski, G. Sodini) [3, 4]. Менш вивченим, але не менш перспективним є використання цільних ядер соняшnikового насіння [5]. Ядро соняшnikового насіння у цілому вигляді використовують при виробництві халви, козинаків, замітника горіхів тощо. Відомі сучасні розробки, що стосуються використання ядра соняшnikового насіння в технологіях пісочного печива, морозива, пісного майонезу.

Використання білкових продуктів переробки соняшника, як відомо, обмежується присутністю біологічно природних для них фенольних сполук, які при введенні в харчові продукти при тепловій обробці й наявності лужного й нейтрального середовища утворюють комплекси з білками, що знижує харчову, біологічну цінність, а також змінює колір.

Всі методи очищення білкових продуктів переробки від фенольних та інших супутніх речовин в основному зводяться до промивання розчинниками та використання мембранних технологій [3].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Авторами [6] було досліджено процес екстракції фенольних сполук та втрат азоту з цілих та дроблених ядер соняшnikового насіння розчинами HCl різної концентрації при температурах 20...80 °C за різної тривалості процесу. Авторами встановлено, що максимальна кількість хлорогенової кислоти видаляється за температури 80 °C через 6 год., але при цьому спостерігаються значні втрати азоту.

Відомі дані щодо вимочування ядра соняшnikового насіння в розчині лимонної кислоти за певних параметрів процесу [3].

Фізично процес кислотної екстракції фенольних сполук з незруйнованої рослинної тканини заснований на тому, що речовини з низькою молекулярною масою, такі, як поліфенолокислоти, моносахариди, кислоти, пасивно дифундують через напівпроникні мембрани у клітинах рослин, у той час як великі

молекули тригліцеридів, білка, залишаються у ядрі [3].

З погляду тривалості екстракції з цілих ядер (до 6 год.), необхідності використання великих об'ємів води, високих температур, а також додаткових енергетичних затрат на висушування не дозволяють використовувати цей спосіб у промислових масштабах.

Однак безсумнівним є перспективність цього способу видалення фенольних сполук, що має ряд переваг у порівнянні з традиційними способами промивання продуктів переробки соняшника розчинниками різних типів та використання мембранних технологій. Зважаючи на це є необхідність подальшого дослідження та розвиток цього методу.

Постановка завдання. Нами запропонована технологія емульсії на основі ядра соняшникового насіння [7], що заснована на використанні як білково-жирової основи гідротермічно обробленої дробленої фракції ядра соняшникового насіння з метою видалення максимально можливої кількості фенольних сполук. Застосування гідротермічного впливу на оліємісткі тканини ядра соняшника обумовлює необхідність обов'язкового вивчення впливу параметрів запропонованої обробки на процеси псування ліпідів, що протікають при цьому.

Отже метою наших досліджень було вивчення впливу гідротермічної обробки (ГТО) ядра соняшникового насіння на зміни кислотного, пероксидного чисел його олії, а також її жирнокислотного складу.

В досліді було використано ядро соняшникового насіння кондитерського типу сорту «Ранок» 2009 р. вирощування [2], що відповідає вимогам діючої нормативної документації [8] та має наступні фізико-хімічні показники, %: масова частка вологи – 5,99, масова частка сирого протеїну 19,06, масова частка жиру – 57,55, кислотне число – 1,17 мг КОН/г жиру, пероксидне число – 2,10 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг жиру.

Визначення кислотного та пероксидного чисел проводили згідно зі стандартними методиками [9; 10].

Вибір ядра соняшникового насіння кондитерського типу обумовлений не тільки специфікою його хімічного складу – більш високим вмістом білка та низьким вмістом жиру у порівнянні з олійним типом, що раціонально для виробництва емульсії, але й, як відомо [11], більш низькою активністю ферментної системи за рахунок збільшення частини активних білків.

Викладення основного матеріалу досліджень. В технології емульсії на основі ядра соняшникового насіння саме жир є тим лімітуючим фактором,

який здебільшого зумовлює параметри ГТО та термін зберігання готової продукції.

В основі харчового псування жирів лежить процес їх окислення, який в рослинних тканинах підлягає насамперед біохімічним змінам під впливом власних ферментів [12].

З літературних даних відомо, що ферментна система ядра соняшникового насіння представлена в основному ліпазою, фосфоліпазою та ліпоксигеназою. Ліпаза у зрілому насінні соняшника малоактивна, але при несприятливих умовах – при підвищеній вологості та температурі – переходить у активний стан та сприяє розщепленню тригліцеридів з утворенням вільних жирних кислот, тобто зростанню кислотного числа олії

Ліпоксигеназа знаходиться в ядрі в дуже незначній кількості та в звичайних умовах малоактивна. Під дією ліпоксигенази протікають глибокі зміни ліпідного комплексу олійного насіння – вона каталізує перетворення поліненасичених жирних кислот – лінолевої та ліноленової – в гідроксикислоти. При цьому відбувається руйнування молекул жирних кислот з утворенням летких речовин, що призводить до прогоркання оліїмістких продуктів та появи у них специфічного запаху та смаку зіпсованої олії [13].

Для ядра соняшникового насіння встановлена норма величини кислотного числа, яка повинна складати не більше 2 мг КОН/г олії. Разом з цим досить розповсюдженим методом оцінки окислювального псування жирів є визначення пероксидного числа. Саме цей показник нормується технічним регламентом на олієжирову продукцію. Для майонезів та інших емульсійних продуктів цей норматив встановлено на рівні не більше 5 ½ O₂ ммоль/кг олії як сировини [11].

Попередніми дослідженнями було встановлено, що в процесі кислотної екстракції раціональним є використання дробленого ядра з розмірами часток 3...4 мм. Час ГТО зразків матеріалу складав від (90...120) × 60 с до (480...600) × 60 с при температурах 20...80 °С та визначався кінетикою видалення фенольних сполук. Як кислотні розчинники було обрано розчини лимонної кислоти з рН 3, 4 та 5.

На рисунках 1 – 4 наведено результати досліджень впливу ГТО ядра соняшникового насіння на величини кислотного та пероксидного чисел його олії.

З наведених даних (рис. 1) видно, що при кислотній екстракції дробленого ядра при температурі 80 °С протягом (120) × 60 с відбувається значне

підвищення пероксидного числа в межах 2,1...28,1 – 38,0 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії залежно від рН розчину. При цьому за фіксованої тривалості ГТО пероксидне число зростає зі зниженням рН.

Відомо, що раціональне значення рН для ліпоксигенази складає 6,5...7,5, раціональне значення температури – 20...40 °С [12], є дані про існування термостабільних ферментів, які відносяться до класу оксидоредуктаз та витримують нагрівання до 75...80 °С [12]. Нагромадження первинних продуктів окислення – пероксидів жирів – відбувається швидше за все високою активністю ліпоксигеназ та низькими значеннями рН.

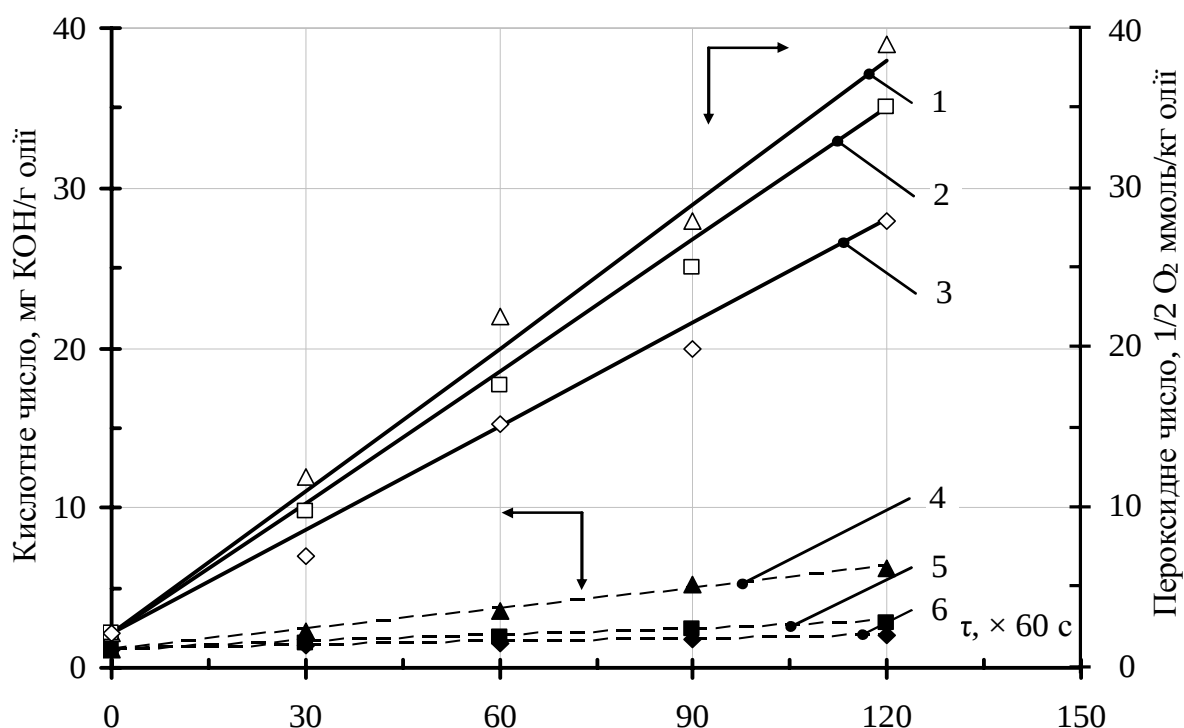


Рис. 1. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 80 °С та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Кислотне число (рис. 1) зростає незначно при замочуванні у розчині з рН 5 – до 2,0 мг КОН/г олії та збільшується до значень 2,9 – при рН 4 та 6,3 – при рН 3. Відомо, що раціональний температурний інтервал активності ліпаз істотно залежить від вологості насіння. Так, для насіння соняшника з вологістю 12...14 % максимальна активність ліпаз спостерігається при 37 °С, а для насіння з більш високою вологістю за цієї температури активність ферменту знижується через денатурацію. З підвищенням вологості насіння температура інактивації ферменту знижується [13]. Можна припустити, що незначне під-

вищення кислотного числа при даних параметрах пов'язане саме з денатураційним ефектом дії високої температури на ліпазу, оскільки вологість ядра при проведенні ГТО істотно зростає та досягає 35...45 %. А зниження значень рН розчинника від 3 до 5 каталізує цей гідролітичний процес, оскільки з відомих форм ліпаз [13] активізує свою діяльність саме та, що діє у кислому середовищі. Окрім цього може відбуватись й не ферментативний гідролітичний розпад тригліцеридів під дією низьких значень рН та високих температур.

Необхідно відмітити, що не зважаючи на дію високих температур, одним з факторів стабілізації ферментів ядра соняшникового насіння, що викликають окислювання його ліпідів, може виступати той чинник, що вони знаходяться у складі незруйнованої рослинної тканини.

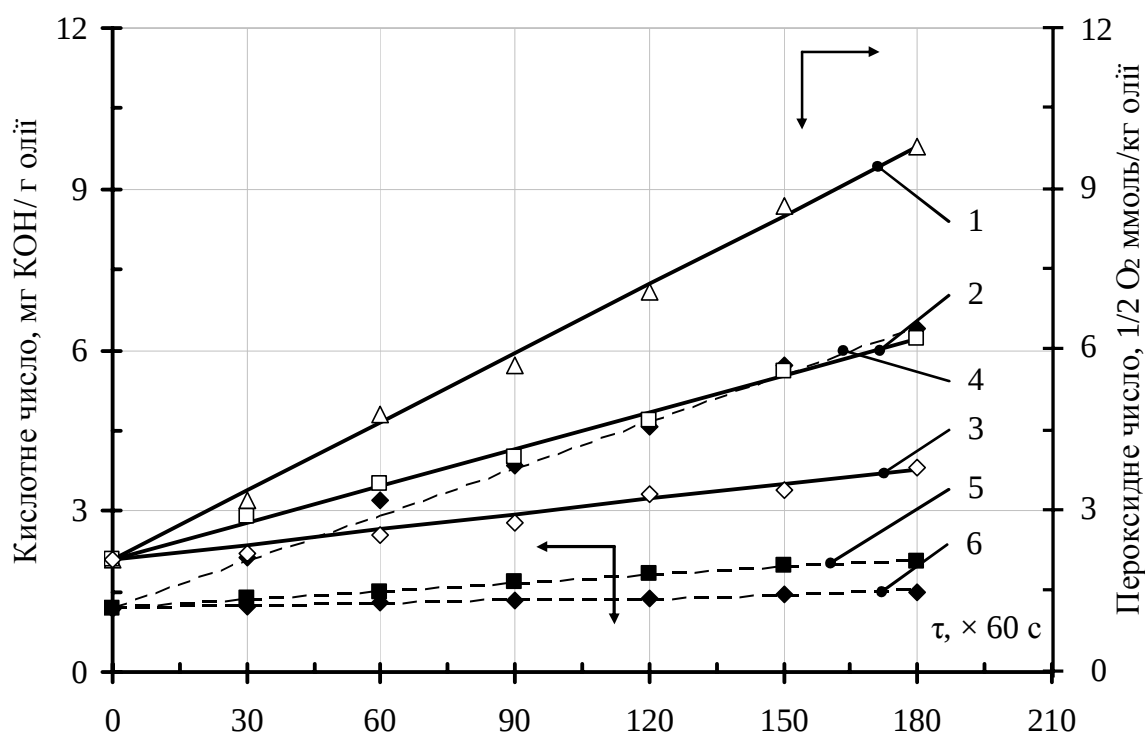


Рис. 2. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 60 °C та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Аналіз даних (рис. 2) свідчить про те, що при тривалості гідротермічного впливу на ядро соняшникового насіння протягом $(180) \times 60$ с та температурі 60 °C, при замочуванні в розчині з рН 5 кислотне число олії зростає до 1,52 мг КОН/г олії, з рН 4 – до 2,05 та з рН 3 – до 6,39.

Пероксидне число для даних параметрів обробки теж змінюється в незначних межах – від 2,10 до 3,78...9,78 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії залежно від рН розчи-

ну. Необхідно відмітити, що незважаючи на те, що необхідна тривалість ГТО при 60 °С більша у 1,5 рази, ніж при 80 °С, окислювальні процеси, насамперед накопичення гідропероксидів жирних кислот, йдуть менш інтенсивно. Таким чином, слід вважати, що визначальним фактором каталізації ферментативного псування та накопичення первинних продуктів окислення є температура.

Істотних змін зазнає кислотне число олії гідротермічно обробленого ядра соняшникового насіння при 20...40 °С. Як зазначалося вище, цей температурний інтервал знаходиться в межах максимальної активності ліпаз.

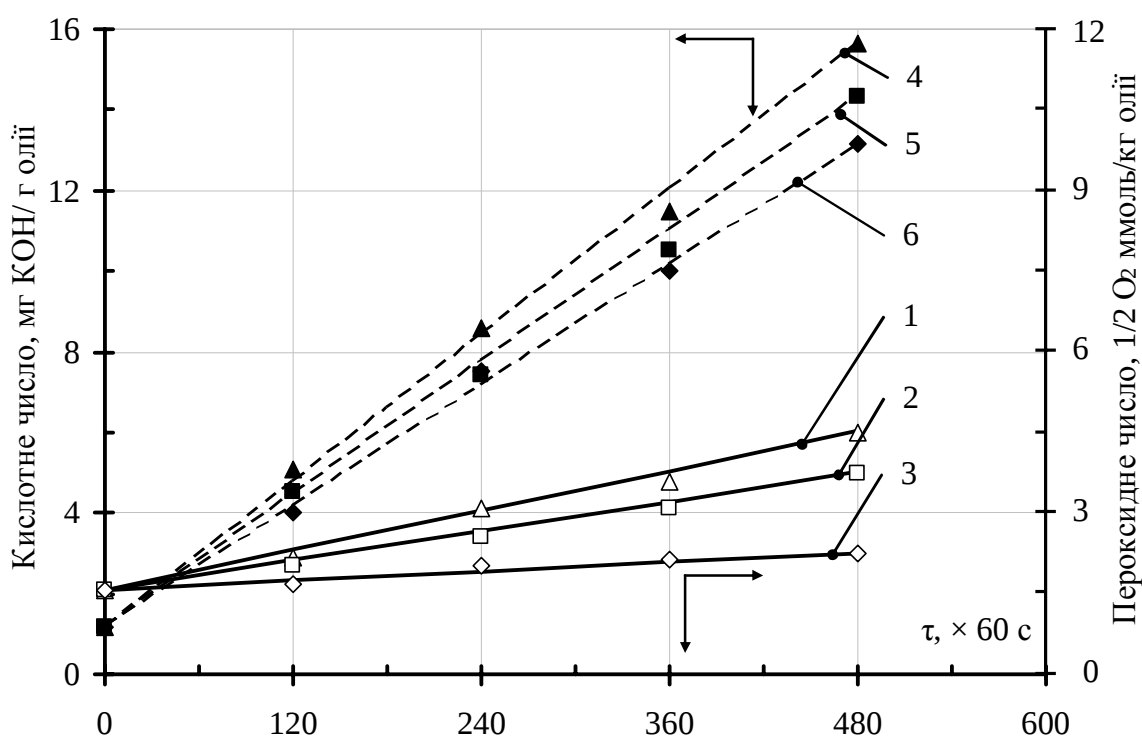


Рис. 3. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 40 °С та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Так, через (120) × 60 с ГТО в розчинах з рН 3, 4 та 5 при 80 °С кислотне число відповідно зростає до 6,30, 2,90, 2,00, при 60 °С – до 4,65, 1,80, 1,32, при 40 °С – до 4,79, 4,46, 4,16, а при 20 °С – до 3,83, 3,63, 3,45 мг КОН/г олії. Такий характер змін можна пояснити збільшенням вологості рослинної тканини, активацією ліпаз та активного гідролізу ними тригліцеридів при температурах 20...40 °С, причому при температурі 40 °С та рН розчинника 4 та 5 спостерігається максимальне накопичення вільних жирних кислот. При температурах 60 та 80 °С та рН розчинника 4 та 5 цей показник істотно знижу-

ється. Але з підвищенням температур у вказаному діапазоні, особливо при зниженні рН розчинника до екстремальних значень – 3, напевно, починають переважати реакції гідролізу не ферментативного характеру, що пов'язані з високою концентрацією катіонів H^+ , що узгоджується з відомими літературними даними [12].

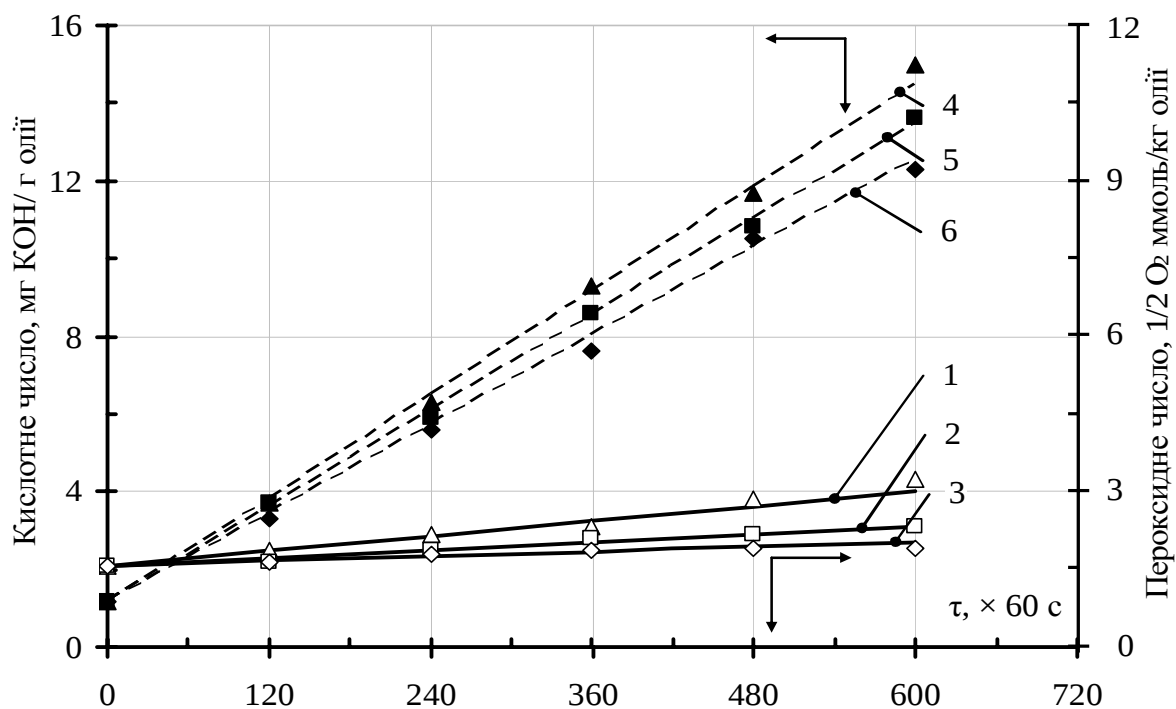


Рис. 4. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 20 °C та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

При аналізі даних рисунків 3 та 4 важливо відмітити, що ГТО ядра соняшникового насіння при досліджуваних параметрах – температурі та тривалості відповідно: 40 °C та $(480) \times 60$ с (рис. 3), 20 °C та $(600) \times 60$ с (рис. 4), що є необхідними для видалення максимально можливої кількості фенольних сполук, призводить до істотного зростання кислотного числа олії, що складає відповідно 13,13...15,65 та 12,57...14,47 мг КОН/г олії.

При цьому зростання пероксидного числа в результаті активації ліпоксигеназ при досліджуваних температурах ГТО йде повільно та складає при температурі й тривалості відповідно: 20 °C, $(600) \times 60$ с – 2,7...4,0, при 40 °C, $(480) \times 60$ с – 3,02...6,02 $\frac{1}{2} O_2$ ммоль/кг олії.

З отриманих даних видно, що досягнення граничного допустимого рівня величин кислотного та пероксидного чисел можливе при температурі 60 °C

та рН 4 з урахуванням необхідної тривалості для видалення максимально можливого вмісту фенольних сполук. Так, за цих параметрів при проведенні ГТО ядра соняшникового насіння протягом $(120...150) \times 60$ с кислотне число його олії складає 1,80...1,95 мг КОН/г олії, а пероксидне – 4,83...5,52 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії.

Нами було вивчено жирнокислотний склад олії ядра соняшникового насіння не обробленого та гідротермічно обробленого за обґрунтовано вибраних вказаних параметрів. Як видно з даних таблиці 1 відбувається перерозподіл фракцій жирних кислот, насамперед, зміна відносних масових часток олеїнової та лінолевої кислот. Зростання відносної частки олеїнової кислоти на 0,22 % супроводжується практично таким же зменшенням відносної частки лінолевої кислоти – на 0,32 %.

За відомими літературними даними [14] зміна відносної частки лінолевої кислоти при ГТО ядра соняшникового насіння – це результат її вільнорадикального окислення та зв'язування з білками у міцні білково-ліпідні комплекси, що не руйнуються при екстракції жиру за стандартною методикою.

Таблиця

Жирнокислотний склад олії ядра соняшникового насіння

Найменування жирних кислот	масова частка жирних кислот у % до маси жиру ядра	
	ядро соняшникового насіння не оброблене	ядро соняшникового насіння оброблене
Насичені, у тому числі	10,24	10,35
C _{14:0} (мірістинова)	0,03	0,04
C _{16:0} (пальмітинова)	5,78	5,80
C _{18:0} (стеаринова)	3,66	3,83
C _{20:0} (арахінова)	0,24	0,15
C _{22:0} (бегенова)	0,53	0,53
Мононенасичені, у тому числі	37,82	38,02
C _{16:1} (пальмітинолеїнова)	0,13	0,14
C _{18:1} (олеїнова)	37,53	37,75
C _{20:1} (гондоїнова)	0,16	0,13
Поліненасичені, у тому числі	51,94	51,63
C _{18:2} (лінолева)	51,50	51,18
C _{18:3} (ліноленова)	0,44	0,45

Менш глибокими є зміни інших жирних кислот. Так, після ГТО зростає вміст низькомолекулярних кислот, дещо збільшується частка пальмітинової та стеаринової кислот. Отримані дані цілком узгоджуються з відомими роботами деяких вчених [15].

Висновки та перспективи подальшого розвитку.

Встановлено, що визначальний вплив на окислювальні процеси має температура та тривалість процесу кислотної екстракції.

ГТО раціонально проводити за температури не вище 60 °С протягом (120...150) × 60 с у розчині з рН 4.

Кислотне та пероксидне число при цьому не перевищує встановлених норм, а зміни жирнокислотного складу мають помірний характер.

Слід відмітити, що технологія емульсії на основі ядра соняшникового насіння передбачає внесення олії рафінованої дезодорованої у певній кількості, що обумовлює значне зниження величин досліджуваних показників за рахунок ефекту «розведення».

Список літератури: 1. *Осейко М.І.* Технологія рослинних олій / *М.І. Осейко*. – К.: Варта. – 2006. – 280 с. 2. *Толмачев В.* Подсолнух для кондитеров / *В. Толмачев, П. Лазер, Д. Бочковой* // *Зерно*. – 2010. – № 3. – С. 14 – 18. 3. *Щербаков В.Г.* Производство белковых продуктов из масличных семян / *В.Г. Щербаков, С.Б. Иваницкий*. – М.: Агропромиздат, 1987. – 153 с. 4. *Sergio Gonzalez Perez.* Physico-chemical and functional properties of sunflower proteins / *Sergio Gonzalez Perez*. – Wageningen: Ponsen & B.V. Looijen, 2003. – 160 p. 5. *Іхно М.П.* Науково-практичні основи отримання та використання харчового безлушпинного ядра соняшника: дис. ... доктора техн. наук: 05.18.06 / *Іхно Микола Петрович*. – Х., 2004. – 255 с. 6. *Sosulski F.W.* Diffusion extraction of chlorogenic acid from sunflower kernels / *F.W. Sosulski, C.W. McCleary, F.S. Soliman* // *Journal of Food Science*. – 1972. – Vol. 37, № 2. – P. 253 – 256. 7. *Бідюк Д.О.* Особливості технології емульсії на основі ядра соняшникового насіння / *Д.О. Бідюк, Ф.В. Перцевой* // *Наукові здобутки молоді у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства: міжнар. наук.-практич. конф., 20-22 квітня 2011 р.: тези допов.* – К., 2011. – С. 236 – 237. 8. Ядро соняшникового насіння. Технічні умови: ДСТУ 4843:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 10 с. 9. Семена масличных культур. Промышленное сырье. Методы определения кислотного числа масла: ГОСТ 10858-77. – [Введен от 1978-07-01]. – М.: Госстандарт, 2010. – 6 с. 10. Масла растительные. Метод измерения перекисного числа: ГОСТ 26593-85. – [Введен от 1986-01-01]. – М.: Госстандарт, 2001 – 5 с. 11. Майонези. Загальні технічні умови: ДСТУ 4487:2005 [Чинний від 2006-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 17 с. 12. *Пивоваров П.П.* Теоретичні основи технології громадського харчування: навчальний посібник у 4 ч. / *П.П. Пивоваров*. – Х.: ХДАТОХ, 2002. – Ч. III: Ліпіди та їх значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продукції громадського харчування. – 90 с. 13. *Щербаков В.Г.* Биохимия и товароведение масличного сырья / *В.Г. Щербаков*. – М.: Колос, 2003. – 360 с. 14. *Воскобойник А.К.* Исследование содержания олеиновой кислоты в масле семян гибридов подсолнечника / *А.К. Воскобойник, Н.И. Ткаченко* // *Научно-технический бюллетень ВНИИМК*. – 1987. – Вып. 4. – С. 23 – 25. 15. *Щербакова Е.В.* Теоретическое и экспериментальное обоснование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки масличных семян с использованием биотехнологических методов. дис. ... доктора техн. наук: 05.18.06 / *Щербакова Елена Владимировна*. – Краснодар., 2006. – 409 с.

Поступила до редколегії 28.10.11