

кова олія і ДАГ; 4 – МАГ; 5 – етанола- МАГ має коефіцієнт сорбуємості (R_f)
мід; 6 – літературні дані [8] 0,40; 1,2-ДАГ – 0,66; 1,3-ДАГ – 0,76;
ТАГ – 0,912; ДЕАд – 0,13, значення яких співпадають з відомими літературними
даними [8].

Висновки:

1. В результаті проведеної роботи методом періодатного окиснення встановлено, що при амідуванні соняшникової олії ДЕА в досліджених умовах протікає ряд реакцій, які зумовлюють утворення не тільки азотопохідних жирних кислот, але і таких кисеньвмісних продуктів як моноацилгліцерини, діацилгліцерини, гліцерин. 2. Хроматографічними дослідженнями підтверджено, що до складу реакційних мас входять, крім вихідних реагентів, ДАГ, МАГ, ДЕАд, Гл. 3. Дослідженнями зміни концентрацій ДЕА, ДЖК, МАГ і Гл з часом реакції при взаємодії соняшникової олії з ДЕА знайдено температуру і тривалість при яких досягнуто максимальні концентрації утворюваних компонентів. 4. Встановлено, що основні перетворення протікають впродовж 90 хвилин після чого компонентний склад майже не змінюється.

Список літератури: 1. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вестник ХГПУ – Харків: ХГПУ, 1999. – № 33. – С. 46-48. 2. Мельник А.П., Матвєєва Т.В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вестник ХГПУ – Харків: ХГПУ, 1999. – № 90. – С. 66-68. 3. Мельник А.П., Матвєєва Т.В., Папченко В.Ю. Отримання моно-, діацилгліцеридів з триацилгліцеридів соняшникової олії // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”, 2004. – № 41. – С. 56-60. 4. Матвєєва Т.В. Технологія отримання моноацилгліцеринів амідуванням соняшникової олії / Дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн. наук. – Харків, 2005. 5. Мельник А.П., Папченко В.Ю., Матвєєва Т.В., Діхтенко К.М., Жуган О.А. Дослідження реакції утворення алкілкарбон-N-(дігідроксіетил)амідів // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 11. – С. 64-69. 6. *Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учёту производства в масложировой промышленности* // Под. ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г., Т. III. – Л.: НПО “Масложирпром”, 1964. – 408 с. 7. AJOCS OFFICIAL METHOD Cd11-57 α -Monoglycerides. 8. Heineck A.E., Bergseth. Glycerolysis of linseed oil: F compositional study // JAACS. – 1969. № 9. – S. 447-451.

Поступила до редколегії 29.10.2009

УДК 665.112.1

А.П.БЄЛІНСЬКА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ НА СТІЙКІСТЬ ДО ОКИСНЕННЯ ОЛІЙНОГО РОЗЧИНУ β -КАРОТИНУ

Розглянуто питання нестабільності олійних розчинів β -каротину при дії чинників, що обумовлюють їх окислювальне псування. Обрані чинники, від яких залежить стабільність до окислення олійних розчинів β -каротину. Встановлена кількісна залежність (у вигляді регресійної моделі) періоду індукції олійних розчинів β -каротину, а значить і їх термінів зберігання від взаємного впливу фізико-хімічних показників (пероксидне число, вміст вологи, вміст токоферолу), які визначають стабільність олійних розчинів β -каротину до окиснення.

The question of instability of oily solutions of β -carotene is considered at the action of *factors*, stipulated oxidizing spoilage. The choice of factors on *which stability depends* to oxidization of oily solutions of β -carotene is made. Quantitative dependence (as a regressive model) of period of induction of oily solutions of β -carotene is set, and their shelf-lives from a cross-coupling some his physical and chemical indexes.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Вміст β -каротину в раціоні харчування є одним з найважливіших факторів нормального функціонування більшості систем організму людини [1]. Для подолання проблеми нестачі β -каротину в раціонах харчування в рамках Концепції поліпшення продовольчого забезпечення та якості харчування населення актуальним є включення до продуктів масового споживання каротин природного походження [2]. На Україні організовано промисловий випуск мікробіологічного β -каротину у вигляді олійного екстракту біомаси гетероталічного гриба *Blakeslea trispora* - найбільш активного його продуценту - „Бета-каротин мікробіологічний в олії” виробництва ТОВ „НВП „Вітан”. Даний препарат є рідиною від помаранчевого до червоного кольору, який містить 2,0 мг/г β -каротину та зберігається при температурі не більше за 20°C протягом 12 місяців у полімерних світлонепроникних флаконах. *Але присутність великої кількості сполучених подвійних зв'язків у молекулі сприяє тому, що β -каротин дуже чутливий до кисню, високих температур та освітлення.* На теперішній час не знайдено рівняння, яке б описувало залежність періоду індукції процесу окиснення (а значить і терміну зберігання) олійних розчинів β -каротину від взаємного впливу факторів, що впливають на цей процес. За відомим рівнянням $\tau = f \cdot n \cdot [\text{InH}]_0 \cdot V_i$, (де τ – період індукції – час, упродовж якого обрив ланцюгів здійснюється на молекулах інгібітору, $[\text{InH}]_0$ – концентрація інгібітору, f – коефіцієнт інгібування – кількість вільних радикалів, що „гинуть” на одній молекулі інгібітору; n – кількість активних груп в молекулі інгібітору) складно розрахувати період індукції з урахуванням усіх факторів, що впливають на окислювальний процес, тому що швидкість ініціювання (V_i) залежить від наступних параметрів: жирнокислотного складу олії, в якій розчинений β -каротин, умов окиснення (вважається, що підвищення температури на 10⁰ С збільшує швидкість окиснення у 2–3 і більше рази), вмісту вологи, кислотного та пероксидного чисел олії, в якій розчинено каротин, природних про- та антиоксидантів тощо.

Мета дослідження - встановити кількісну залежність терміну зберігання олійних розчинів β -каротину від взаємного впливу їх фізико-хімічних показників.

Виклад основного матеріалу дослідження. На підставі літературного огляду були обрані тільки найбільш впливові фактори. Для оцінки стабільності олійних розчинів β -каротину до окиснення було проведено дослідження взаємного впливу таких фізико-хімічних показників, як: пероксидне число, вміст β -каротину вміст вологи, кислотне число, вміст природного антиоксиданту на період індукції, який пропорційний терміну зберігання олійного розчину β -каротину. Вивчення залежності стабільності олійних розчинів β -каротину від взаємного впливу перелічених показників можна віднести до типу задач «склад – властивість». Статистичні методи планування експерименту дозволяють значно інтенсифікувати працю дослідника, зменшити строки і витрати на експеримент, підвищити достовірність висновків за результатами дослідження. Саме тому для вивчення впливу

факторів на стійкість олійних розчинів β -каротину до окиснення слід створити математичну модель цього процесу.

План дробового факторного експерименту з зірковими точками (ортогональний план другого порядку) наведено у таблиці 1 [3]. Попередні дослідження показали, що деякі рівняння, які отримані за планами менших порядків неадекватно описують поверхні відгуку. Фактори, що варіювались при створенні моделі: пероксидне число (x_1), вміст β -каротину (x_2), вміст вологи (x_3), вміст природного антиоксиданту (токоферолу) (x_4).

Таблиця 1. - План експерименту для розрахунку математичної моделі, яка описує вплив різних факторів на стійкість до окиснення олійних розчинів β -каротину.

| № | X_0 | | Пероксидне число, x_1 | | Вміст β -каротину, x_2 | | Вміст вологи, x_3 | | Вміст природного антиоксиданту (токоферолу), x_4 | | Період індукції, у, хв. |
|----|-------|--------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------|--------|---------------------|--------|--|-----|-------------------------|
| | | | умов. | $\frac{1}{2}O$ ммол ь/кг | умов. | % | умов. | % | умов. | мг% | |
| 1 | +1 | -1 | 3,5 | -1 | 0,11 | -1 | 0,1 | -1 | 0,8 | 93 | |
| 2 | +1 | +1 | 8,5 | -1 | 0,11 | -1 | 0,1 | +1 | 1,36 | 29 | |
| 3 | +1 | -1 | 3,5 | +1 | 0,19 | -1 | 0,1 | +1 | 1,36 | 162 | |
| 4 | +1 | +1 | 8,5 | +1 | 0,19 | -1 | 0,1 | -1 | 0,8 | 15 | |
| 5 | +1 | -1 | 3,5 | -1 | 0,11 | +1 | 0,3 | +1 | 1,36 | 105 | |
| 6 | +1 | +1 | 8,5 | -1 | 0,11 | +1 | 0,3 | -1 | 0,8 | 8 | |
| 7 | +1 | -1 | 3,5 | +1 | 0,19 | +1 | 0,3 | -1 | 0,8 | 60 | |
| 8 | +1 | +1 | 8,5 | +1 | 0,19 | +1 | 0,3 | +1 | 1,36 | 21 | |
| 9 | +1 | +1,414 | 9,6 | 0 | 0,15 | 0 | 0,2 | 0 | 1,08 | 17 | |
| 10 | +1 | -1,414 | 2,5 | 0 | 0,15 | 0 | 0,2 | 0 | 1,08 | 134 | |
| 11 | +1 | 0 | 6,0 | +1,414 | 0,21 | 0 | 0,2 | 0 | 1,08 | 28 | |
| 12 | +1 | 0 | 6,0 | -1,414 | 0,09 | 0 | 0,2 | 0 | 1,08 | 33 | |
| 13 | +1 | 0 | 6,0 | 0 | 0,15 | +1,414 | 0,34 | 0 | 1,08 | 22 | |
| 14 | +1 | 0 | 6,0 | 0 | 0,15 | -1,414 | 0,06 | 0 | 1,08 | 37 | |
| 15 | +1 | 0 | 6,0 | 0 | 0,15 | 0 | 0,2 | +1,414 | 1,48 | 47 | |
| 16 | +1 | 0 | 6,0 | 0 | 0,15 | 0 | 0,2 | -1,414 | 0,68 | 16 | |
| 17 | +1 | 0 | 6,0 | 0 | 0,15 | 0 | 0,2 | 0 | 1,08 | 31 | |

Функцією відгуку був період індукції, який визначали графічно за кінетичними кривими окислювання олійних розчинів β -каротину за методом прискореного окислювання [4]. Даний метод заснований на окислюванні олійного розчину при температурі 85 °С шляхом його безперервного барботування повітрям. Глибину окислювання встановлювали за пероксидними числами у пробах, що відбирали періодично через 30 хвилин. Основний рівень x_0^j та інтервали варіювання Δx змінних експерименту наведені у таблиці 2.

Таблиця 2. - Основний рівень та інтервали варіювання змінних у плані експерименту.

| Основний рівень, x_0^j | Фактори |
|--------------------------|---------|
|--------------------------|---------|

| | | | | | |
|---------------------------------------|------|-------------------------------------|-----------|-----------|--------------------|
| | | $x_1, \frac{1}{2}O$ ммоль /кг | $x_2, \%$ | $x_3, \%$ | $x_4, \text{мг}\%$ |
| | | 6,00 | 0,15 | 0,20 | 1,08 |
| Інтервали ва- ріювання, Δx | 2,50 | 0,05 | 0,10 | 0,28 | |

Для можливості статистичної обробки усі досліди проведені у трьох паралел-
ях [5]. Дисперсію відтворення визначали по 4 додатковим дослідом в довільній
точці. Гіпотеза про адекватність рівняння приймалась за умов, що отримане екс-
периментально значення коефіцієнту Фішера менше за табличне.

Перевірка значущості коефіцієнтів за критерієм Ст'юдента показала, що в
рівнянні регресії, що описує залежність періоду індукції від факторів, що вплива-
ють на стабільність олійних розчинів β -каротину до окиснення (рівняння 3.8), ко-
ефіцієнт b_2 не є значимим. Таким чином, рівняння регресії в безрозмірному виді
приймає вигляд:

$$Y(x_1, x_2, x_3) = 26,7 - 40,1x_1 - 4,366x_3 + 12,13x_4 + 26,2x_1^2 + 3,439x_3^2 - 3,494x_4^2 \quad (1)$$

Перевірка за критерієм Фішера показала, що отримане рівняння є адекват-
ним експерименту. Розрахунки рівняння регресії, що наведено нижче виконані з
використанням програмного пакету MathCad.

Отримане рівняння реальними змінними має наступний вигляд:

$$Y(x_1, x_2, x_3) = 287,1 - 66,338x_1 - 181,23x_3 + 1,8606x_4 + 4,1914(x_1)^2 + 343,94(x_3)^2 - 6,1556(x_4)^2 \quad (2)$$

У таблиці 3 наведені дані для перерахунку терміну зберігання олійних рочи-
нів β -каротину в залежності від його періоду індукції.

Таблиця 3. Термін зберігання олійних розчинів β -каротину

| Температура зберіган- ня, $^{\circ}C$ | Період індукції, хв. не менше ніж | Термін зберігання, міс. |
|--|--------------------------------------|----------------------------|
| Від мінус 20 до 0 | 70 | 12 |
| | 50 | 6 |
| | 40 | 3 |
| | 35 | 1,5 |
| Понад 1 до 4 включ. | 70 | 6 |
| | 50 | 3 |
| | 40 | 1,5 |
| Понад 4 до 10 включ. | 70 | 4,5 |
| | 50 | 2 |
| | 40 | 1 |
| Понад 10 до 15 включ. | 70 | 3 |
| | 50 | 1 |

Примітка. У випадку одержання проміжних значень періоду індукції, засто-
совується метод лінійної інтерполяції.

На рисунку 1 показана одна з трьох отриманих поверхонь залежності періоду індукції від пероксидного числа і масової долі β -каротину (при фіксованому вмісті токоферолу, що дорівнює 1,08 мг%).

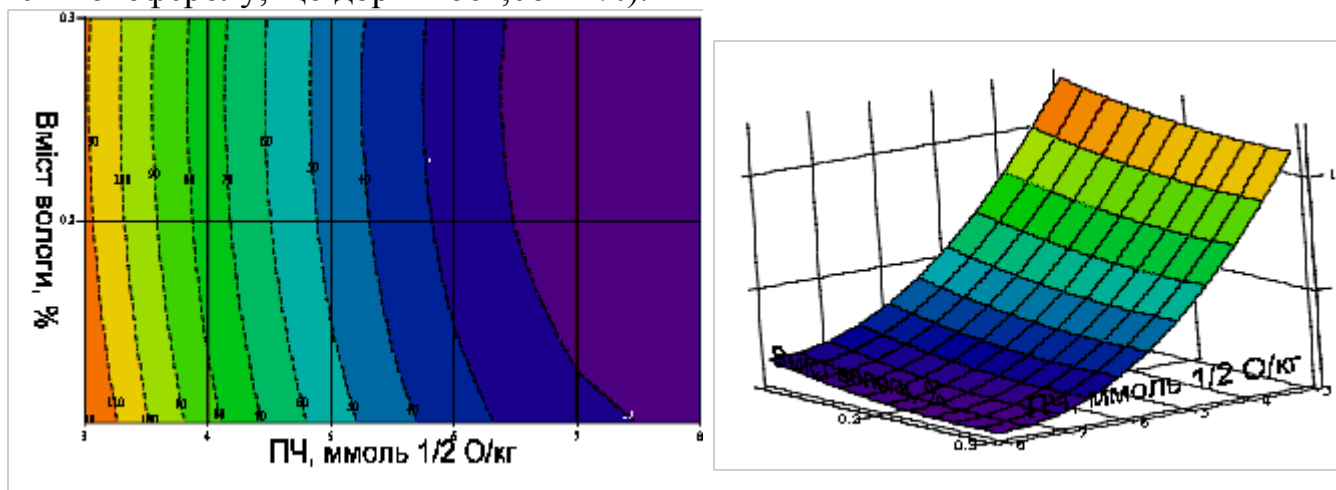


Рис.1. Залежність періоду індукції олійних розчинів β -каротину від пероксидного числа і вмісту вологи.

Як видно з рисунку 1, на поверхні відгуку (при фіксованому третьому фактору – вмісті токоферолу 1,08 мг%) область мінімуму відповідає значенню пероксидного числа 6,5 - 8,1 $\frac{1}{2}$ O ммоль/кг і значенню вмісту вологи 0,22-0,30% (період індукції олійного розчину β -каротину дорівнює 20хв., отже очікуваний термін зберігання при температурі «Від мінус 20 до 0» становить 6,5 місяців). На поверхні відгуку точка максимуму відповідає значенню пероксидного числа 3,0 $\frac{1}{2}$ O ммоль /кг і значенню вмісту вологи 0,1% (період індукції дорівнює 110 хв., отже очікуваний термін зберігання за температури «Від мінус 20 до 0» складе 10 місяців).

Висновки. Встановлена кількісна залежність (у вигляді регресійної моделі) періоду індукції олійних розчинів β -каротину, а значить і їх терміну зберігання від взаємного впливу фізико-хімічних показників (пероксидне число, вміст вологи, вміст токоферолу), які визначають стабільність олійних розчинів β -каротину до окиснення. Дану регресійну модель доцільно використовувати при розрахунку, а також коригуванні термінів збереження олійних розчинів β -каротину на підприємствах, які застосовують β -каротин у виробництві продукції.

Список літератури: 1. Смоляр В.І. Основні тенденції в харчуванні населення України [Текст] / В.І. Смоляр // Проблеми харчування. – 2007. - № 4. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <<http://www.medved.kiev.ua>>. 2. Про затвердження „Концепції поліпшення продовольчого забезпечення та якості харчування населення” [Текст]: розпорядження Кабінету Міністрів України №332-р: [прийняте 26.05.2004]. 3. Бондарь А.Г., Статюха Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. К.: Вища школа, 1976 - 184 с. 4. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / под ред. В.П. Ржехина, А.Г. Сергеева. – Том V. – Ленинград, 1969г. – 502с. 5. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии: Пер. с нем.- М.: Мир, 1994.-268 с.

Поступила до редколегії 29.10.2009