

И.Н. ДЕМИДОВ, докт.техн.наук, В.А. ГУСАК

РАЗРУШЕНИЕ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА

Досліджено руйнування пероксидних сполук соняшникової олії в присутності кислот та вуглеводів. Залежність ступеня руйнування гідропероксидів соняшникової олії від концентрації сполук, що містять в своєму складі карбонільну групу (вуглеводів) визначали методом планування експерименту. Встановлено оптимальні концентрації реагентів, що забезпечують максимальну ступінь такого руйнування.

Проблема получения масел и жиров с низким содержанием гидропероксидов давно и прочно занимает внимание исследователей во всем мире. Этот показатель качества особенно важен, т.к. он может быть отнесён к показателям безопасности. Он особенно важен при непосредственном употреблении в пищу жирового продукта (салатных масел и бутербродных маргаринов) а также для процессов химической или энзимной переэтерификации.

Решение данной проблемы ведется, как правило, по двум направлениям:

- первый это защита масел от окисления путем применения антиоксидантов (синтетических или натуральных), и применения технологических приемов исключающих контакт масел с кислородом;

- второй - это снижение пероксидного числа уже окисленных масел; при этом существующие процессы требуют высокой температуры, достаточно высокого вакуума и применения адсорбентов (отбельных глин).

Возможным решением данной задачи является совместное ведение процессов, например, на стадии нейтрализации или гидратации масла, с процессом разложения гидропероксидов. Оборудование для реализации упомянутых процессов имеется практически на всех масложировых предприятиях, что в свою очередь делает данный способ разложения пероксидных соединений легкодоступным.

Известен [1, 2] ускоренный распад гидропероксидов в присутствии кислот и карбонилсодержащих соединений. Однако многие из этих соединений недопустимо применять в пищевом производстве. Фосфорная кислота – сильная кислота, широко применяющаяся в процессе рафинации масел. Мы также обратили внимание на углеводы, содержащие в молекуле карбонильные группы и являющиеся пищевыми веществами.

Среди них были выбраны такие, которые содержат карбонилсодержащий углевод – фруктозу. Первым из них был мёд, также были проведены опыты с веществами, содержащими основной углевод меда - фруктозу (до 60 %): инвертным сиропом (содержание фруктозы до 40 %) и кристаллической фруктозой (до 99 %).

Экспериментальная часть.

Для экспериментов использовали подсолнечное масло рафинированное, дезодорированное ДСТУ[3], которое предварительно окислили. Пероксидные числа определяли в соответствии с ДСТУ[4]. Эксперименты по разложению пероксидных соединений в подсолнечном масле проводился в круглодонной стеклянной колбе,

снабженной мешалкой и регулируемым обогревом. К предварительно окисленному подсолнечному маслу добавляли фосфорную кислоту и один из карбонилсодержащих продуктов. Температура реакции распада гидропероксидов подсолнечного масла составляла 75 °С. Контроль пероксидного числа (ПЧ), проводился путём отбора проб через каждые 15 минут, общая продолжительность реакции 100 минут. Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и рис. 1.

Таблица 1

Результаты экспериментов по снижению ПЧ подсолнечного масла

Номер опыта		Время, минут							Снижение ПЧ, раз
		0	15	30	45	60	75	100	
1) инвертный сироп 0,5%; H ₃ PO ₄ (80 %) 0,1 %	ПЧ, ммоль ½ O ₂ /кг	21,4	20,5	15,4	13,7	11,6	10,1	9,0	2,4
	Изменение ПЧ, %	100	95,8	71,9	64,0	54,2	47,2	42,1	
2) пчелиный мед 0,5 %; H ₃ PO ₄ (80 %) 0,1 %	ПЧ, ммоль ½ O ₂ /кг	23,5	22,1	16,8	12,2	8,7	5,8	3,7	6,3
	Изменение ПЧ, %	100	94,0	71,5	51,9	37,0	24,7	15,7	
3) фруктоза 0,5 %; H ₃ PO ₄ (80 %) 0,1 %	ПЧ, ммоль ½ O ₂ /кг	22,6	20,8	15,1	9,5	6,3	3,8	2,2	10,3
	Уровень ПЧ, %	100	92,0	66,8	42,0	27,9	16,8	9,7	

Из приведенных результатов эксперимента разрушения пероксидных соединений видно, что важным действующим веществом данной реакции является фруктоза, так как степень разрушения пероксидных соединений возрастает с ее концентрацией в масле.

По всей видимости, механизм реакции таков: вследствие протонного катализа фруктозы, находящейся в кето-форме, происходит реакция Байера-Виллигера - разрушения гидропероксидов кетонами с образованием сложных эфиров и спиртов [5].

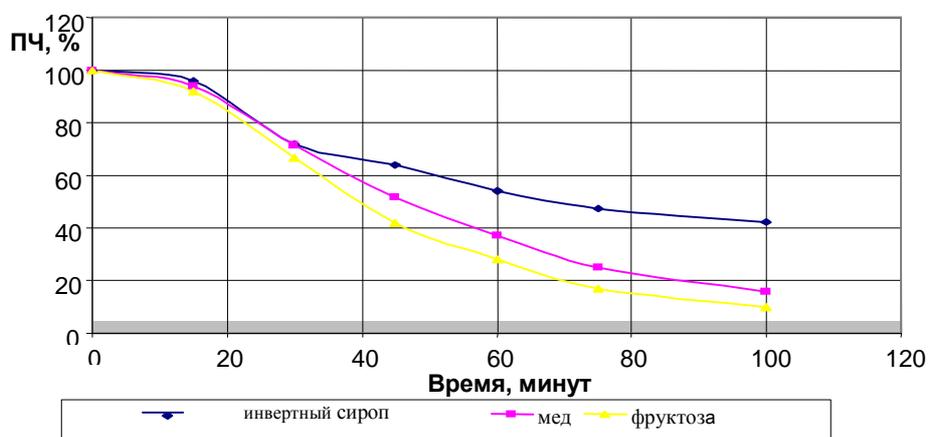


Рисунок 1. График снижения содержания гидропероксидов подсолнечного масла

Для определения оптимального состава вводимых для проведения реакции компонентов был реализован ортогональный план второго порядка (ЦКОП). Факторами эксперимента являлись: масса введенной фруктозы X_1 , с интервалом варьирования от 0,1 до 1,0 г; количество введенной 80 % фосфорной кислоты X_2 , с интервалом варьирования от 0,0 до 0,3 мл; количество добавленной воды X_3 , с интервалом варьирования от 0,0 до 0,5 мл. Функцией отклика (У) был выбран процент снижения пероксидного числа подсолнечного масла за равный промежуток времени, отражающий эффективность процесса разрушения пероксидных соединений. Эксперимент проводился на установке описанной выше, температура реакции 70 ± 5 °С, время реакции 100 минут. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

По данным эксперимента было получено уравнения регрессии, незначимые коэффициенты уравнения были отброшены, уравнение проверено на адекватность. Полученное уравнение приведено ниже:

$$Y = 51,5 - 14,4X_1 + 19,9X_2 - 13,4X_3 - 6,14X_1X_2 - 5,7X_1X_3 + 3,9X_2X_3 + 5,38X_1^2 - 6,68X_2^2.$$

По уравнению регрессии были определены оптимальные нормы ввода ингредиентов исходя из заданного уровня функции отклика $Y_{\min} = 95$ %:

X_1 ввод фруктозы - 0,1-0,2 г; X_2 ввод 80 %-й фосфорной кислоты - 0,27-0,3 мл; X_3 ввод воды - 0,0-0,25 мл.

Таблица 2

План эксперимента и результаты его реализации

№ опыта	Фруктоза, г		H ₃ PO ₄ (80 %), мл		Вода, мл		Снижение ПЧ, %
	X_1		X_2		X_3		
1	-1	0,18	-1	0,03	-1	0,04	54,4
2	+1	0,92	-1	0,03	-1	0,04	33,7
3	-1	0,18	+1	0,27	-1	0,04	81,4
4	+1	0,92	+1	0,27	-1	0,04	61,3
5	-1	0,18	-1	0,03	+1	0,46	28,9
6	+1	0,92	-1	0,03	+1	0,46	10,4
7	-1	0,18	+1	0,27	+1	0,46	96,8
8	+1	0,92	+1	0,27	+1	0,46	28,6
9	$-\alpha$	0,1	0	0,15	0	0,25	81,1
10	$+\alpha$	1,0	0	0,15	0	0,25	56,1
11	0	0,55	$-\alpha$	0,0	0	0,25	18,9
12	0	0,55	$+\alpha$	0,3	0	0,25	82,7
13	0	0,55	0	0,15	$-\alpha$	0,0	90,8
14	0	0,55	0	0,15	$+\alpha$	0,5	24,1
15	0	0,55	0	0,15	0	0,25	37,9

В точке оптимума был проведен контрольный опыт, результаты которого представлены в таблице 3, ещё раз подтверждающий адекватность полученного уравнения и позволяющий дать практические рекомендации по концентрации компонентов.

Результаты контрольного опыта

Фруктоза, г	H ₃ PO ₄ (80 %), мл	Вода, мл	ПЧ, ммоль 1/2 O ₂ /кг		Снижение ПЧ, %
			исходное	конечное	
X ₁	X ₂	X ₃			У расчетн.
0,15	0,3	0,0	34,3	0,32	100,2

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наряду с реакцией пероксидов (гидропероксидов) с кето-группой фруктозы в присутствии кислотного катализатора, по всей видимости, происходят процессы свойственные антиоксидантам (фенольной природы), а именно обрыв цепей за счет отрыва протона гидроксильной группы связанной с сопряженным атомом углерода. Такая сопряженная с карбонильной группой, гидроксильная группа есть в составе молекулы фруктозы, и при кислотном катализе возможен переход из гидроксикарбонильной в енольную форму.

Есть все основания полагать, что таким же образом будут вести себя и гидропероксиды других жиров, прежде всего масел линолевого типа.

Подтверждение высказанных предположения требует проведения ряда исследований на модельных смесях, по определению кинетических зависимостей реакции окисления масел и жиров, а именно определения периода индукции и констант скорости окисления, а также распада гидропероксидов других масел и жиров.

Выводы.

1. Экспериментально обнаружен факт ускоренного распада гидропероксидов подсолнечного масла в присутствии сильных кислот и карбонилсодержащих соединений.

2. Найдены оптимальные условия для разложения гидропероксидов подсолнечного масла (и вероятнее всего других жиров) с использованием дешевых и безвредных ингредиентов природного происхождения и с ведением процесса на типовом оборудовании.

Список литературы: 1. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих органических соединений. / Минск, Наука и техника. – 1975. – 250 с. 2. Шумкина Т. Ф. Влияние карбоновых кислот и соединений металлов переменной валентности на реакцию Байера-Виллигера // Автореф. дис.канд.техн. наук., Кемерово. – 1997. – 20 с. 5. П.Сайкс. Механизмы реакций в органической химии / М «Химия». – 1991. – С. 142-144.

Поступила в редколлегию 12.01.08