

І.М. ДЕМИДОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»;

Н.С. СИТНИК, інженер-технолог II категорії, УкрНДІОЖ НААН,
Харків;

В.С. МАЗАЄВА, інженер-технолог II категорії, УкрНДІОЖ НААН;

В.Є. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРОЛЬНОГО СКЛАДУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ПРОЦЕСІ ПЕРЕЕТЕРИФІКАЦІЇ

В статті наведено результати дослідження закономірностей зміни кількостей триацилгліцеролів в процесі хімічної переетерифікації олії з метою її подальшої модифікації. В якості зразку було взято олію соняшникову рафіновану дезодоровану виморожену. Встановлено кінетику зміни ацилгліцерольного складу соняшnikової олії під час протікання реакції переетерифікації. Визначено триацилгліцерольний склад вихідної олії, а також проб, які відбиралися під час дослідження кожні 0,5 год. Розраховано різницю між триацилгліцерольного складу у вихідній олії та відібраних пробах, а також абсолютну похибку вимірювання. Виконано порівняння експериментально визначеного та розрахованого статистично рівноважного триацилгліцерольного складу. Встановлено час, за який відбуваються найбільш суттєві зміни в триацилгліцерольному складі олії.

Ключові слова: переетерифікація, соняшnikова олія, триацилгліцерольний склад, кінетика, жирнокислотний склад.

Вступ. В теперішній час процес переетерифікації олій та жирів отримала широке розповсюдження в багатьох країнах світу. Вона відкриває великі можливості для створення жирових композицій зі збалансованим хімічним складом, різними фізичними властивостями та харчовою цінністю. Даний спосіб модифікації може застосовуватися для отримання жирів з низьким вмістом або відсутністю транс-ізомерів, які мають негативний вплив на здоров'я людини [1].

Переетерифіковані жири внаслідок високої пластичності та здатності кристалізуватися в стійкій дрібнокристалічній поліморфній модифікації може бути використано в якості жирової основи маргаринів, замінників молочного жиру, призначених для виготовлення спредів, топлених сумішей, молоковмісних продуктів, а також кондитерських виробів (начинок, кремів) [2].

У більшості випадків використовується процес хімічної переетерифікації, коли використовуються хімічні сполуки у якості каталізатору (найбільш поширено використовується метилат натрію) [3, 4]. Внаслідок реакції відбувається перерозподіл жирних кислот у складі ацилгліцеролів, якій підкорюється статистичному закону [5]. Нативні жири не мають такого статистичного розподілу, тому вихідний та переетерифікований жир мають різний ацилгліцерольний склад і різні фізичні властивості (температура плавлення, твердість), що має практичне значення.

Мета дослідження. Встановлення кінетики зміни ацилгліцерольного складу соняшникової олії під час протікання реакції переетерифікації.

Матеріали та методи. Для дослідження використовували олію соняшкову рафіновану дезодоровану виморожену, яка відповідає вимогам ДСТУ 4492:2005 [6] з жирнокислотним складом, наведеним у таблиці 1. Каталізатор – метилат натрію. Реакцію переетерифікації проводили в наступних умовах: температура (105-115)°С, концентрація каталізатору 0,12% (в перерахунку на метал), залишковий тиск (0,4-0,9) кПа. Вихідну олію попередньо сушили у вакуумі за температури 110°С.

Таблиця 1. Жирнокислотний склад олії соняшникової рафінованої дезодорованої вимороженої

№ п/п	Жирні кислоти	Позначення	Вміст жирної кислоти
1	Пальмітинова C _{16:0}	P	5,75
2	Пальмітолеїнова C _{16:1}	Po	0,08
3	Стеаринова C _{18:0}	S	3,55
4	Олеїнова C _{18:1}	O	26,93
5	Лінолева C _{18:2}	L	62,25
6	Ліноленова C _{18:3}	Ln	0,09
7	Арахінова C _{20:0}	A	0,24
8	Гадолеїнова C _{20:1}	Ga	0,14
9	Бегенова C _{22:0}	Be	0,72
10	Лігноцеринова C _{24:0}	Lg	0,25
Всього			100,0

Після початку процесу переетерифікації з реакційної маси кожні 30 хв. відбирали пробу для визначення триацилгліцерольного (ТАГ) складу

з використанням методу газової хроматографії. Загальна тривалість процесу склала 3 год.

Результати. Отримані результати щодо триацилгліцерольного складу соняшникової олії в кожній пробі, а також розрахований статистично рівноважний ТАГ-склад, наведено в таблиці 2. Було визначено різницю вмісту відповідних триацилгліцеролів у вихідній олії (0 годин) і в кожній пробі.

Таблиця 2. Зміна триацилгліцерольного складу олії соняшникової рафінованої дезодорованої вимороженої в процесі переестерифікації

№ п/п	ТАГ	Вміст триацилгліцеролів в пробах, %							Розрахункове значення
		0 год.	0,5 год.	1 год.	1,5 год.	2 год.	2,5 год.	3 год.	
		x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	x ₆	
1	POP	0,33402	0,71292	0,67125	0,68253	0,68835	0,64441	0,68344	0,280
2	PLP	1,21727	1,24055	1,34331	1,31982	1,36764	1,39931	1,35062	0,646
3	POS	0,63334	0,68958	1,17941	0,61049	1,1039	0,46627	0,42873	0,346
4	POO	1,89637	2,02797	2,35259	2,28716	2,51404	1,94282	2,12932	1,309
3	PLS	1,7553	1,1392	1,30303	0,69997	1,06746	0,9993	0,85555	0,799
5	PLO	7,54306	8,78379	9,18339	8,77567	9,19038	8,80283	8,68705	6,054
6	PLL	10,63767	8,66473	8,89115	8,76441	8,93897	8,75301	8,58465	6,997
7	PLLn	0	0	0	0	0	0	0	0,022
8	OOO+SLS	1,18168	1,49943	1,19617	1,09459	1,01688	1,18051	0,89869	2,292
9	SLO	5,92287	6,34026	5,92121	5,73351	5,68278	5,93421	5,92197	3,743
10	OOL	7,11687	9,41245	8,47831	8,44172	8,2907	9,6364	8,51121	14,180
11	SOO	15,66815	12,08978	12,97664	13,94851	13,62675	12,59192	14,04327	4,326
12	SLL	0	0	0	0	0	0	0	0,809
13	OLL	26,57482	29,17908	28,64268	29,30893	28,61536	29,32725	29,53816	32,781
14	LLL	19,07129	17,87085	17,54659	18,06702	17,58413	18,09687	18,07742	25,261
15	LLLn	0,44466	0,34941	0,31430	0,26565	0,31266	0,22489	0,26147	0,118

На рис. 1 наведено різницю триацилгліцерольного складу у вихідній олії та у переестерифікованій олії в пробах, які відбирали кожні 0,5 год., а також абсолютну похибку вимірювання. Цифрами від 1 до 16 на рисунку позначено порядкові номери відповідних триацилгліцеролів з таблиці 2. До складу певної олії входять декілька жирних кислот, вміст яких значно більший, ніж інших. Відповідно вміст тих триацилгліцеро-

лів, до складу яких входять ці кислоти, буде найбільшим для даного виду олії. Для олії соняшникової рафінованої дезодорованої вимороженої такими кислотами є пальмітинова, стеаринова, олеїнова та лінолева (таблиця 1). Як видно з таблиці 2, вміст деяких ТАГ в досліджуваній олії є найбільшим (>7). Крім того, відсотковий вміст вищевказаних ТАГ у вихідній соняшниковій олії та тій, що піддавалася процесу переестерифікації, значно відрізняється.

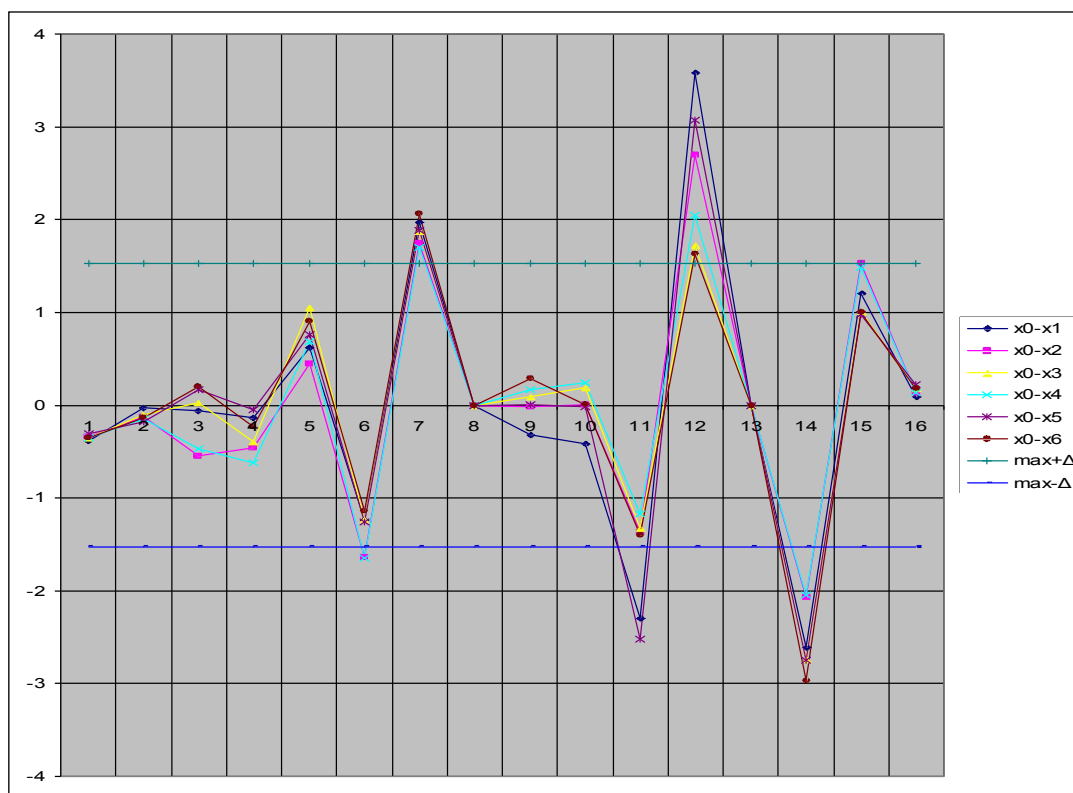


Рис. 1. Різниці вмісту відповідних триацилгліцеролів у вихідній олії і в кожній пробі та максимальна абсолютна похибка вимірювання

Таким чином, зміна вмісту основних ТАГ є підтвердженням того, що олія піддалася переестерифікації [7]. На рис. 2 показано, як змінюється вміст ТАГ, яких більше всього знаходиться в досліджуваній олії, в часі в процесі переестерифікації. В даному процесі найбільш значно змінюється відсотковий вміст тих ТАГ, яких більше всього містить вихідна олія. Як видно з рис. 2, вміст таких ТАГ найбільш суттєво змінюється за перші 0,5 год., ніж за всі наступні проміжки часу тривалістю 0,5 год. Але при протіканні процесу вміст деяких ТАГ за більший проміжок часу (наприклад, 1 год., 1,5 год.) може також значно змінюватись, причому як змен-

шуватися, та і збільшуватися. Відсотковий вміст певних ТАГ (SOO, OLL, LLL) змінюється більш суттєво за перші 0,5 год., ніж за весь час проведення процесу (3 год.).

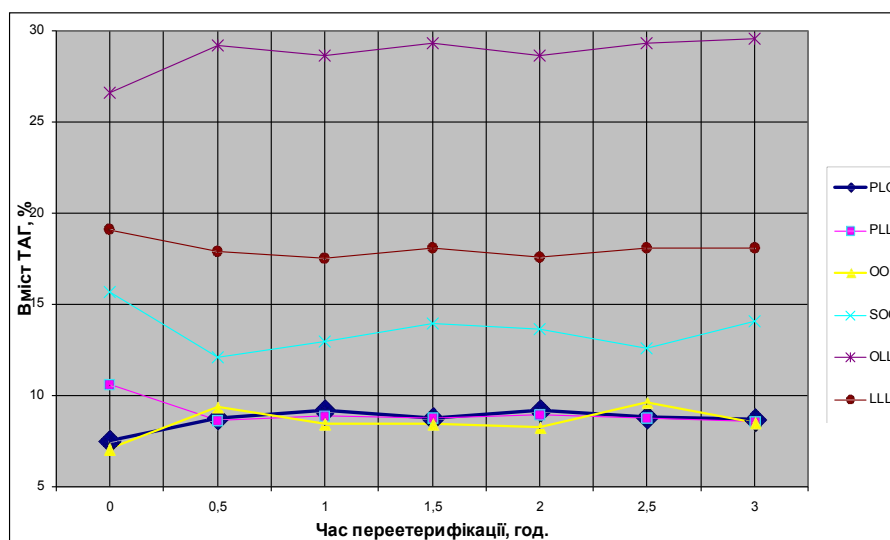


Рис. 2. Залежність вмісту деяких ТАГ в соняшниковій олії від часу проведення процесу переестерифікації

На рис. 3 наведено різницю експериментально визначеного та розрахованого триацилгліцерольного складу соняшникової олії.

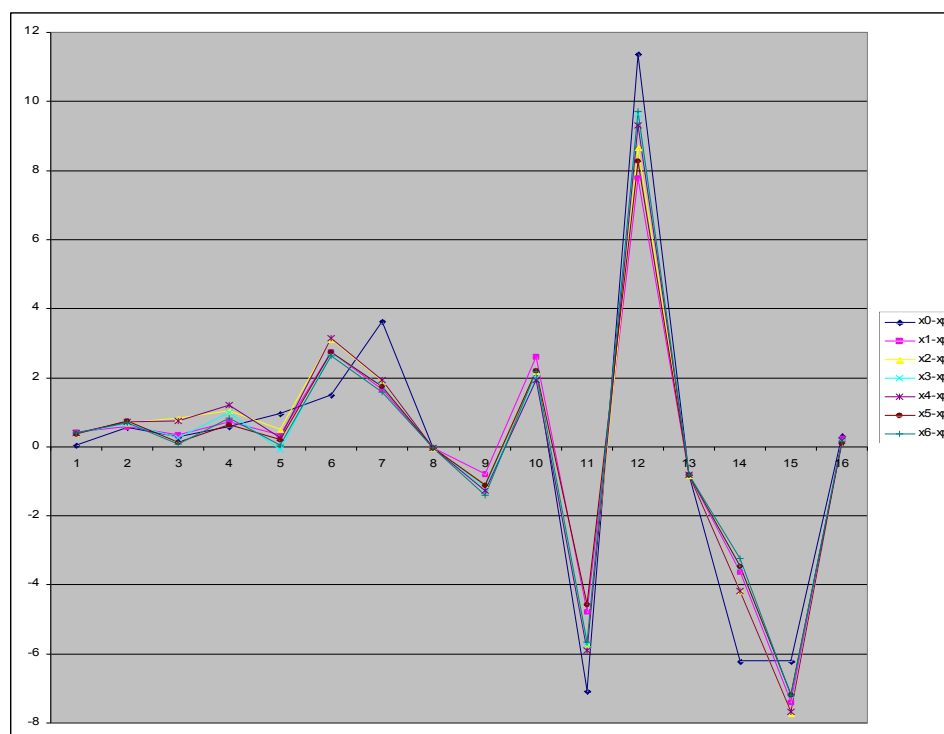


Рис. 3. Різниця експериментально визначеного та розрахованого вмісту відповідних триацилгліцеролів в соняшниковій олії

З рис. 3 (цифрами від 1 до 16 позначено порядкові номери відповідних триацилгліцеролів з табл. 2) видно, що для ТАГ, вміст яких є найбільшим в досліджуваному зразку олії, різниця між експериментально визначеним та розрахованим статистично рівноважним є мінімальною після 0,5 год. від початку процесу переестерифікації, при подальшому проведенні реакції ця різниця збільшується, а також спостерігається тенденція до повернення до початкового вмісту деяких ТАГ.

Висновок. Таким чином, було встановлено, як змінюється у часі триацилгліцерольний склад соняшникової олії в процесі хімічної переестерифікації. Найбільших змін він зазнає за перші 0,5 год. процесу.

Список літератури: 1. Зайцева Л.В. Роль жирных кислот в питании человека и при производстве пищевых продуктов / Л.В. Зайцева // Масложировая промышленность. – 2010. – №5. – С. 11–15. 2. Синдякова Т.А. Переэтерификация как наиболее эффективный способ модификации жиров / Масложировая промышленность. – 2010. – №3. – С. 11–12. 3. Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнена и др. Под ред. проф. Н.С.Арутюняна. – М.: Пищепромиздат, 1999. – 452 с. 4. Технологія модифікованих жирів : навч. посіб. / Ф.Ф. Гладкий, В.К. Тимченко, І.М. Демидов та ін. – Харків: Підручник НТУ «ХПІ», 2014. – 214 с. 5. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др. – М.: Колос, 1992. – 448 с. 6. ДСТУ 4492:2005 Олія соняшникова. Технічні умови. – Введ. 2007-01-01. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 22 с. 7. Звіт з науково-дослідної роботи «Методичне забезпечення ідентифікації переестерифікованих олій». № держреєстрації 012U005479. – Харків: УкрНДІОЖ НААН, 2013. – 155 с.

Bibliography (transliterated): 1. Zaitseva L.V. Rol zhyrnykh kyslot v pytannyi cheloveka y pry proyzvodstve pyshchevykh produktov / Maslozhyrovaia promyshlennost. 2010. – No. 5. – P. 11-15. 2. Syndiakova T.A. Pereeteryfikatsiya kak nayboleee effektivnyi sposob modyfikatsyy zhyrov / Maslozhyrovaia promyshlennost. 2010. – No. 3. – P. 11–12. 3. Tekhnolohiya pererabotky zhyrov / N.S. Arutiunian, E.P. Kornena y dr. Pod red. prof. N.S.Arutiuniana. – Moscow : Pyshhepromyzdat, 1999.– 452 p. 4. Tekhnolohiia modyfikovanykh zhyriv : navch. posib. / F.F. Hladkyi, V.K. Tymchenko, I.M. Demydov ta in. – Kharkiv: Pidruchnyk NTU «KhPI», 2014. – 214 p. 5. Khymiya zhyrov / B.N. Tiutiunnykov, Z.Y. Bukhshtab, F.F. Hladkyi y dr. – Moscow : Kolos, 1992. – 448 p. 6. DSTU 4492:2005 Oliia soniashnykova. Tekhnichni umovy. – Vved. 2007-01-01. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2006. – 22 p. 7. Zvit z naukovo-doslidnoi roboty «Metodychne zabezpechennia identyfikatsii pereeteryfikovanykh olii». No. derzhreiestratsii 012U005479. – Kharkiv: UkrNDIOZh NAAN, 2013. – 155 p.

Надійшла (received) 26.02.15