

Keywords: corrosion inhibitor, rape oil, monoacylglycerines, ethylenediamine, amidation, models, kinetics, thermodynamic, thermodynamics, mechanism.

УДК 665.383

К. В. КУНИЦЯ, аспірант, НТУ «ХП»;

О. А. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, с.н.с., НТУ «ХП»;

Ф. Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф., зав. каф., НТУ «ХП»;

В. А. КІЩЕНКО, канд. техн. наук, начальник науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень, ДП «Укрметртестстандарт», Київ;

І. В. ЛЕВЧУК, канд. техн. наук, заст. начальника науково-методичної лабораторії хроматографічних досліджень, ДП «Укрметртестстандарт», Київ

ВИЗНАЧЕННЯ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ПРОДУКТІВ ФРАКЦІОНУВАННЯ СО- НЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ НАСИЧЕНОГО ТИПУ

Визначено органолептичні, фізико-хімічні та структурні показники продуктів фракціонування соняшникової олії насиченого типу. Запропоновано сферу їх застосування.

Ключевые слова: соняшникова олія насиченого типу, фракційна кристалізація, продукти фракціонування

Вступ. Харчові жири і олії є складними багатокomпонентними сумішами різноманітних триацилгліцеринів, склад яких залежить від сировини, з якої вони були вилучені [1]. Залежно від призначення і використання перевагу надають або рідким, або твердим жирам. Існуючі в природі жири в натуральному вигляді не завжди відповідають вимогам виробництва жирової продукції. Для отримання із жирів продуктів з необхідними структурно-механічними властивостями та фізико-хімічними показниками здійснюють модифікацію жирів [2].

Аналіз літературних джерел. Останнім часом все більшого значення серед методів модифікації з метою отримання спеціальних жирів набуває процес фракціонування олій та жирів, оскільки дозволяє отримувати жири з заданими властивостями без хімічного модифікування початкового жиру. Низькі виробничі затрати, відсутність втрат жиру, повна зворотність процесу та відсутність жорстких вимог до ступеню підготовки початкової сировини надають процесу фракціонування більші переваги над іншими процесами модифікації жирів [3, 4]. Таким чином, розробка нових технологій виробництва м'яких і твердих спеціальних жирів для кондитерської, молочної, хлібопекарської промисловості має відбуватися саме з використанням процесів фракціонування. Оскільки в процесі фракціонування не утворюються транс-ізомери жирних кислот, що погіршують харчову цінність одержуваних жирів, метод має високі потенційні можливості в аспекті значного поліпшення якості модифікованих жирів, що виробляються, та розширення їх асортименту. За останні роки в Інституті рослинництва ім. В.Я. Юр'єва (м. Харків) створено нові лінії насіння соняшнику, олія яких за своїм складом істотно відрізняється від класичної [5-7]. В даний час селекція соняшнику, насамперед, спрямована на зміну жирно-кислотного складу олії, в тому числі і на підвищення вмісту насичених жирних кислот і має на меті замінити гідровані рослинні жири твердими натуральними оліями, які не містять шкідливих для здоров'я людини транс-ізомерів жирних кислот.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження органолептичних, фізико-хімічних та структурних показників продуктів фракціонування соняшникової олії насиченого типу та визначення шляхів їх застосування.

Методика дослідження. Визначення органолептичних, фізико-хімічних та структурних показників продуктів фракціювання здійснювали згідно відповідних діючих ДСТУ. Жирно-кислотний склад досліджували методом газорідинної хроматографії на газовому хроматографі Hewlett Packard HP-6890 із застосуванням капілярної колонки HP 88. Реєстрацію та обробку хроматограм здійснювали за допомогою персонального комп'ютера, оснащеного програмним забезпеченням HP ChemStation.

Обговорення результатів. На основі попередніх досліджень [8-10] встановлено, що в результаті фракційної кристалізації соняшникової олії насиченого типу лінії Мх 53 Б можна отримати спеціальний жир, який було названо «соняшковий пальмітин», оскільки основною насиченою жирною кислотою в його складі є пальмітинова. За органолептичними та фізико-хімічними показниками згідно з ДСТУ 4335:2004 «Жири кондитерські, кулінарні, хлібопекарські та для молочної промисловості. Загальні технічні умови» він відповідає хлібопекарському жиру, і може використовуватися в рецептурах хлібобулочних виробів. Регламентована температура плавлення таких жирів знаходиться в межах 17-27 °С, таким чином жири, отримані за наступними способами: фракціювання з розплаву, із використанням ініціатору кристалізації та фракціювання з розчину, відповідають цій вимозі. Ефективність проведення процесу кристалізації найвірніше було б оцінити якісними показниками соняшкового пальмітину, який отримують в результаті процесу фракційної кристалізації. Органолептичні та фізико-хімічні показники соняшкового пальмітину, отриманого вищезазначеними способами, у порівнянні з показниками хлібопекарського жиру згідно з ДСТУ 4335:2004 наведено у таблиці 1

Таблиця 1 – Органолептичні та фізико-хімічні показники хлібопекарського жиру та соняшкового пальмітину

Назва показника	Хлібопекарський жир згідно з ДСТУ 4335:2004	Соняшковий пальмітин
Запах і смак	Чистий смак. Запах введеного ароматизатора	Без стороннього запаху, присмаку та гіркоти
Колір	Від світло-жовтого до жовтого	Світло-жовтий
Консистенція за температури 18 °С	Однорідна, рухома (вимірюється за температури 16 °С)	Однорідна
Масова частка жиру, %, не менше ніж	99,70	99,95–99,97
Масова частка води та летких речовин, %, не більше ніж	0,30	0,03–0,05
Кислотне число, мг КОН/г, не більше ніж	0,80	0,43–0,45
Температура плавлення, °С	17,00–27,00	19,70–25,70
Температура застигання, °С	не вище 15,00	14,50–14,90
Пероксидне число, ½ О ммоль/кг - під час випуску з підприємства	5,00	1,00–1,10

Можна зробити висновок, що високоплавка фракція соняшкової олії насиченого типу – соняшковий пальмітин, який отримують методом фракційної кристалізації цієї олії, згідно з ДСТУ 4335:2004 можна кваліфікувати як спеціальний жир хлібопекарського призначення.

Жирно-кислотний склад початкової олії та отриманих різними способами фракцій наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Жирно-кислотний склад початкової олії та отриманих фракцій

Жирні кислоти	Початкова олія	Фракціювання із розплаву	Фракціювання із застосуванням ініціатору кристалізації	Фракціювання із розчину
C _{14:0} (М)	0,04	0,02	0,03	0,02
C _{16:0} (П)	18,80	38,06	42,86	63,65
C _{16:1} (ПО)	2,44	1,47	1,25	0,68
C _{17:0} (Мр)	0,04	0,04	0,04	0,03
C _{17:1} (МрО)	0,35	0,24	0,20	0,13
C _{18:0} (С)	2,75	2,70	3,08	1,05
C _{18:1} (О)	18,72	12,40	10,79	5,62
C _{18:2} (Л)	55,29	43,88	40,40	28,28
C _{18:3} (Лн)	0,06	0,04	0,04	0,02
C _{20:0} (Еа)	0,26	0,20	0,24	0,08
C _{20:1} (Ее)	0,09	0,04	0,04	0,01
C _{22:0} (Б)	0,85	0,64	0,77	0,31
C _{24:0} (Та)	0,31	0,27	0,26	0,12

Отже, жирно-кислотний склад фракцій, отриманих різними способами, засвідчує, що методом фракційної кристалізації соняшникової олії насиченого типу лінії Мх 53 Б можна отримати фракції жиру, що мають спеціальне призначення для хлібопекарської галузі харчової промисловості. Крім того, відмічається зміна кількісного складу жирних кислот у фракціях, одержаних різними способами.

Склад ацилгліцеринів соняшникової олії насиченого типу та соняшникового пальмітину, отриманого різними способами, наведено у табл.3.

Таблиця 3 – Склад ацилгліцеринів соняшникової олії насиченого типу та соняшникового пальмітину

Найменування ацилгліцеринів	Початкова олія	Фракціювання із розплаву	Фракціювання із застосуванням ініціатору кристалізації	Фракціювання із розчину
ПОП	2,02	8,38	9,64	15,31
ПЛП	12,08	48,8	55,92	79,6
ПСП	3,45	1,43	1,08	-
ПСС	-	1,1	1,23	0,5
ПОС	2,77	1,31	0,99	-
ПОО	2,41	3,66	4,42	1,37
ПЛО	11,35	6,33	3,73	0,45
ПЛС	2,52	-	1,1	-
ПЛЛ	24,07	10,96	7,7	0,69
ПЛЛн	2,23	0,75	0,45	-
СОС	0,64	0,27	0,2	-
СОО	0,36	0,41	0,54	0,19
ООО	1,8	0,77	0,58	0,14
СЛО	2,46	1,27	1,02	-
ООЛ	4,92	2,24	1,74	-
СЛЛ	4,4	2,14	1,75	0,53
ОЛЛ	12,75	5,6	4,27	-
ЛЛЛ	9,11	4,13	2,94	0,44
ЛЛЛн	0,66	0,45	0,7	0,38

Результати дослідження складу ацилгліцеринів соняшникової олії та пальмітину методом газорідинної хроматографії можна звести до вмісту груп ацилгліцеринів типу GS₃, GS₂U, GSU₂, GU₃ (S і U – насичена і ненасичена кислоти відповідно), що відображено на рис. 1.

Результати дослідження підтверджують дані щодо зміни фізико-хімічних показників соняшникового пальмітину, отриманого різними способами. Для зазначених способів фракціонування вміст дінасичено-мононенасиченої фракції, що складають основу спеціальних жирів, є не однаковим, максимальним він виявився для фракціонування в розчиннику і складає 95,31 %.

Окрім цільової фракції (соняшникового пальмітину) в процесі фракційної кристалізації отримано другу фракцію, яка має рідку консистенцію. Органолептичні та фізико-хімічні показники рідкої фракції у порівнянні з показниками соняшникової олії згідно з ДСТУ 4492:2005 «Олія соняшникова. Технічні умови» наведено у табл. 4.

Таблиця 4 – Органолептичні та фізико-хімічні показники рідкої фракції

Найменування показника	Олія соняшникова нерафінована холодного пресування першого віджиму [ДСТУ 4492:2005]		Рідка фракція
	вищого га- тунку	першого га- тунку	
Прозорість	Прозора без осаду		Прозора без осаду
Запах та смак	Притаманні олії соняшниковій, без сторон- нього запаху, присмаку та гіркоти		Притаманні олії соняшниковій, без сто- роннього запаху, при- смаку та гіркоти
Колірне число, мг йоду, не більше ніж	10	15	7
Кислотне число, мг КОН/г, не більше ніж	1,0	1,5	0,46
Пероксидне число, ½ O ммоль/кг - під час випуску з підприємства	3,0	6,0	1,11
Масова частка фосфоровмісних речо- вин, %, не більше ніж			
- у перерахунку на стеароолеолецитин	0,10	0,20	0,13
- у перерахунку на P ₂ O ₅	0,009	0,016	0,012
Масова частка нежирових домішок, %, не більше ніж	0,01	0,03	відсутність
Масова частка вологи та летких речо- вин, %	0,10	0,15	0,03

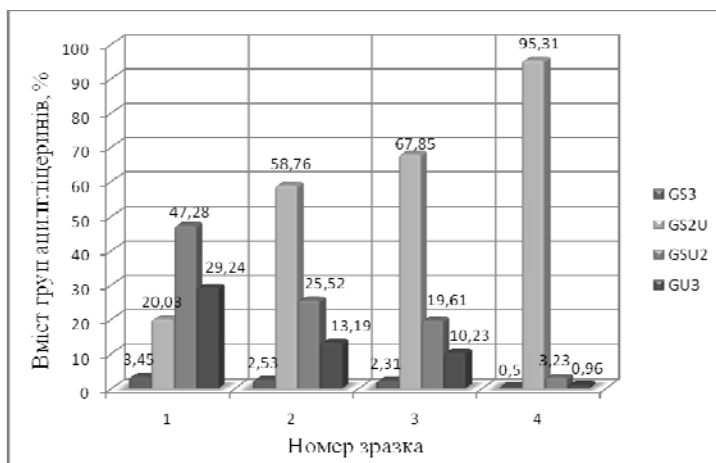


Рис. 1 – Вміст груп ацилгліцеринів 1 – початкова олія; 2 – соняшниковий пальмітин (фракціонування із розплаву); 3 – соняшниковий пальмітин (фракціонування з ініціатором кристалізації); 4 – соняшниковий пальмітин (фракціонування із розчину)

Згідно ДСТУ 4492:2005 «Олія соняшникова. Технічні умови» рідка фракція може бути класифікована як олія соняшникова нерафінована холодного пресування першого віджиму першого гатунку. Така олія може застосовуватися як салатна, олія для консервної промисловості та мати інші харчові призначення в жировмісних продуктах харчування.

Висновки. Процес модифікації соняшникової олії насиченого типу шляхом фракціонування дозволяє одержувати на основі вітчизняної сировини жири спеціального призначення без промислових транс-ізомерів жирних кислот та зменшити залежність країни від імпорту. Продукти, отримані в результаті фракційної кристалізації, мають високу якість та знайдуть широке застосування в харчовій промисловості.

Список літератури: 1. *Garces, R.* Current advances in sunflower oil and its applications [Текст] / *R. Garces, E. Martinez-Force, J. Salas, M. Venegas-Caleron* // *J. Lipid Technology*. – 2009. – Vol. 21. – P. 79–82. 2. *Кухта, В. Г.* Рынок модифицированных жиров в Украине [Текст] / *В. Г. Кухта* // Олійно-жировий комплекс. – 2003. – № 3(3). – С. 31–34. 3. *Федякина, З.* Основные аспекты современных методов подготовки жирового сырья [Текст] / *З. Федякина, Д. Семенова, Н. Сидорова* // Олійно-жировий комплекс. – 2004. – № 3 (6). – С. 32–35. 4. *Abdullah, A.* Evaluation of palm oil quality: correlating sensory with chemical analyses [Текст] / *A. Abdullah, A. H. Halim* // *J. Am. Oil Chemists' Soc.* – 1992. – Vol. 69. – No. 3. – P. 272–275. 5. *Кириченко, В. В.* Стан та перспективи розвитку селекції і насінництва гібридного соняшнику [Текст] / *В. В. Кириченко* // «Хімія і технологія жирів. Перспективи розвитку масло-жирової отряси» [Текст]: тезиси докладов 2-й Международной научно-технической конференции, 21 – 25 сентября 2009 г. Алушта. – Харьков: УНИИМИЖ УААН, 2009. – С.4. 6. *Кириченко, В. В.* Селекция подсолнечника на повышение адаптивного потенциала и качества масла [Текст] / *В. В. Кириченко, В. П. Коломацкая* // Масложировой комплекс. – 2010. – № 4. – С. 24–28. 7. Пат. 19389 Україна, МПК А01Н 4/00. Спосіб отримання інбредних ліній соняшнику з підвищеним вмістом гліцеридів пальмітинової кислоти / *Кириченко В. В., Брагін О. М., Тимчук С. М., Макляк К. М., Сивенко В. І., Супрун О. Г., Хрякова В. П., Пов'якало В. І.*; заявник і патентовласник Інститут рослинництва імені В. Я. Юр'єва Української академії аграрних наук. – № 200606649; заявл. 15.06.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12. 8. *Куниця, К. В.* Визначення раціональних умов фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу із розплаву [Текст] / *К. В. Куниця, О. А. Литвиненко, Ф. Ф. Гладкий* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків : Технологічний центр. – 2013. – № 4/6 (64). – С. 36–43. 9. *Куниця, К. В.* Закономірності фракціонування соняшникової олії пальмітинового типу при використанні допоміжних речовин [Текст] / *К. В. Куниця, О. А. Литвиненко, Ф. Ф. Гладкий* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків : Технологічний центр. – 2013. – № 6/11 (66). – С. 14–19. 10. *Куниця, К. В.* Раціональні умови фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу із розчину [Текст] / *К. В. Куниця, О. А. Литвиненко, Ф. Ф. Гладкий* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків : Технологічний центр. – 2014. – № 1/6 (67). – С. 8–12.

Надійшла до редколегії 29.01.2014

УДК 665.383

Визначення показників якості продуктів фракціонування соняшникової олії насиченого типу/ Куниця К. В., Литвиненко О. А., Гладкий Ф. Ф., Кіщенко В. А., Левчук І. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. – № 7 (1050). – С.171–176. – Бібліогр.: 10 назв. ISSN 2079-5459

Определены органолептические, физико-химические и структурные показатели продуктов фракционирования подсолнечного масла насыщенного типа. Предложено сферы их применения.

Ключевые слова: подсолнечное масло насыщенного типа, фракционная кристаллизация, продукты фракционирования

Determination of the quality of products fractionation of sunflower oil saturated type/ K.V. Kunitsa, O.A. Litvinenko, F.F. Gladkiy, V.A. Kishchenko, I. V. Levchuk//Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 7 (1050).- P.171-176. Bibliogr.:10 . ISSN 2079-5459

The study of organoleptic, physico-chemical and structural indexes fractionation products of sunflower oil saturated type have been conducted. Their scope of application has been proposed.

Keywords: sunflower oil saturated type, fractional crystallization, fractionation products

УДК 664.3:547

А. П. МЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»;

Д. О. ДЕГТЯРЬОВ, інженер, УкрНДІгаз, Харків

ЩОДО КІНЕТИКИ І ТЕРМОДИНАМІКИ ВЗАЄМОДІЇ ІНГІБОВАНОЇ СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ ЗІ СТАЛЛЮ СВЕРДЛОВИННОГО ОБЛАДНАННЯ

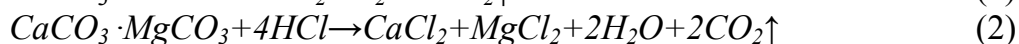
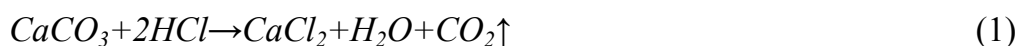
Розглянуто реакції взаємодії інгібованої соляної кислоти із сталлю насосно-компресорних труб (НКТ) марок Д, Е та Р 110. Розраховано кінетичні та термодинамічні параметри цих реакцій. Кінетичними дослідженнями показано, що сталь НКТ марки Д більш стійка при низьких температурах, а сталі марок Е та Р 110 при підвищених температурах.

Ключові слова: ентропія, ентальпія, інгібітор корозії, солянокислотний розчин.

Вступ. Під час розробки газових, газоконденсатних і нафтових родовищ, коли відбувається зменшення дебітів вуглеводневої сировини застосовують різні методи інтенсифікації, серед яких, одним з поширених методів, є солянокислотна обробка привибійних зон свердловин. Метод солянокислотної обробки свердловин оснований на здатності соляної кислоти розчиняти карбонатні породи – вапняки, доломіти, доломітизовані вапняки, з яких складаються продуктивні горизонти родовищ нафти та газу, або розчиняти вапнякові породоутворюючі мінерали, які входять до складу продуктивних кварцових пісковиків у формі розсіяних вкраплень або в формі матеріалу, який цементує кварцові пісковики [1].

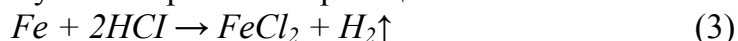
Соляна кислота, під час розчинення карбонатів, викликає глибокі зміни в породі привибійної зони та пласті. Ці зміни різні для порід, які відрізняються літологічними та колекторськими властивостями [1].

Відомо [2], що основні реакції, які визначають корисний ефект під час кислотних обробок свердловин є реакціями взаємодії карбонатних порід, вапняку та доломіту з соляною кислотою:



Хлористий кальцій та хлористий магній, які є продуктами взаємодії, внаслідок їх високої розчинності не випадають в осад із розчину повністю прореагованої соляної кислоти, а тому можуть виноситися з свердловини газорідним потоком.

Якщо реакції соляної кислоти з доломітом та вапняком складають хімічну сутність процесу обробки свердловин, то супутні реакції та побічні процеси, зокрема взаємодія HCl з металом НКТ, експлуатаційних колон, шлейфів свердловин, газопереробного обладнання установок комплексної підготовки газу, ємностей для зберігання та перевезення зумовлює його корозійне руйнування в результаті протікання реакції:



Першопричиною корозії металів є їх термодинамічна нестійкість у різних середовищах, у даному випадку - в розчині соляної кислоти. Термодинаміка надає вичерпні дані щодо можливого самовільного протікання корозійного процесу при визначених умовах [3].

Отже, для розвитку теоретичних уявлень про процеси впливу солянокислотних

© А. П. МЕЛЬНИК, Д. О. ДЕГТЯРЬОВ, 2014