

Литература

1. Цыганков, В.Г. Подбор микроорганизмов для получения ферментированных овощефруктовых продуктов функционального назначения /В.Г. Цыганков, А.Л. Зайцева // Пищевая промышленность: наука и технологии. 2019. – № 2 (4). – С.28-32
2. Мельникова, Л.А. Современная стратегия создания конкурентоспособных пищевых продуктов /Л.А. Мельникова, А.Л. Зайцева // Пищевая промышленность: наука и технологии. 2013. – № 2 (20). – С. 70-74
3. Костин, В.Н. Статистические методы и модели /В.Н. Костин, Н.А. Тишина: Учебное пособие. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 138 с.
4. Дунченко, Н.И. Квалиметрия и управление качеством в пищевой промышленности: учебник / Н.И. Дунченко [и др.] ; под общ. ред. Н.И. Дунченко. – М.: Изд-во РГАУ, 2010. – 287 с.
5. Дэвид, Г. Метод парных сравнений / Г. Дэвид. – М.: Статистика, 1998. – 144 с.
6. Hutkins, Robert W. (Robert Wayne) Microbiology and technology of fermented foods / Robert W. Hutkins. – 1st ed, 2006. – 475 p.
7. Tannis, Allison. Probiotic rescue: how you can use probiotics to fight cholesterol, cancer superbugs, digestive complaints and more / Allison Tannis. John Wiley & Sons Canada, Ltd, 2008. – 266 p.
8. Lee, Y.K. Handbook of probiotics and prebiotics / Yuan Kun Lee, Seppo Salminen. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 609 c.ed.

УДК 664.3 120

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РЕАКЦИИ ЭТАНОЛИЗА ПАЛЬМОВОГО СТЕАРИНА

Невмывака Д.В., аспирант, Демидов И.Н., д-р техн. наук, профессор
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Исследовано влияние температурного режима, соотношения исходных реагентов и времени проведения реакции этанолиза пальмового стеарина для получения продукта, который содержит моно-, диацилглицеролы, этиловые эфиры жирных кислот и минимальное количество триацилглицеролов.

Investigated the influence of temperature, ratio of the initial reactants and reaction time ethanolsis palm stearin to obtain a product which contains the mono, diglyceride, ethyl esters of fatty acids and minimum quantity of triglyceride.

Ключевые слова: моноацилглицеролы, триацилглицеролы, этанолиз, тонкослойная хроматография, полный факторный эксперимент.

Введение. Моно-, диацилглицеролы и их производные (Е 471, Е 472 а–г) являются наиболее известной группой эмульгаторов, промышленное производство которых началось в 20-е годы XX века. Сегодня их доля в общем потреблении пищевых эмульгаторов составляет около 60 %.

В группу пищевых добавок ацилглицеридной природы входят неполные ацилглицеролы, получаемые в промышленности глицеролизом жиров и масел или этерификацией глицерина высокомолекулярными жирными кислотами.

Известны различные типы моноглицеролов, которые, в зависимости от вида жирового сырья и технологии получения, могут содержать от 40 до 60 % фракции моноэфира в смеси с ди- (35–50 %) и триглицеролами (3,5–10 %). При молекулярной дистилляции продуктов глицеролиза получают дистиллированные моноглицеролы, содержащие не менее 90 % моноэфира.

Постановка проблемы. Существующие технологии получения пищевых поверхностно-активных веществ – сложные, многостадийные, трудоемкие и энергоемкие. Кроме того на сегодняшний день в Украине не существует предприятий которые бы производили моно- и диацилглицеролы самостоятельно, в нужных количествах, поэтому отечественные предприятия пищевой промышленности вынуждены закупать пищевые поверхностно-активные вещества за границей по высокой цене, что в свою очередь влияет на стоимость готовой продукции.

Анализ последних исследований. На кафедре технологии жиров и продуктов брожения НТУ «ХПИ» были выполнены работы по получению моно- и диацилглицеролов амидированием подсолнечного масла дитаноламином [1] и рапсового масла аминоэтилэтаноламином [2] с последующей экстракцией моно- и диацилглицеролов растворителями и их упариванием. В работе [3] была предложена технология

по получению моноацилглицеролов этанолизом жиров (выход 35,5 %). В диссертации Мурлыкиной Н.В. предложено технологию эмульгаторов ацилглицеридной природы, которые получены в виде масляной фазы с содержанием моно- и диацилглицеролов ~ 54 % переэтерификацией подсолнечного масла в системе гексан – изопропанол при температуре (35–40 °С) [4].

Альтернативным может быть метод получения моно- и диацилглицеролов двухстадийным алкоголизом [5]. Согласно данному методу процесс проходит в две стадии. На первой стадии проводится этанолиз жира, а вторая стадия подразумевает глицеролиз этиловых эфиров жирных кислот. Этот метод позволяет получить продукт с высоким содержанием моноацилглицеролов (~ 92 %) без молекулярной дистилляции. В ходе двухстадийного процесса на первой стадии получают реакционную смесь содержащую моно-, диацилглицеролы, этиловые эфиры жирных кислот и не вступившие в реакцию триацилглицеролы. На второй стадии происходит превращение этиловых эфиров жирных кислот в моно- и диацилглицеролы. Так как моно- и диацилглицеролы являются целевым продуктом целесообразно вести реакцию этанолиза на первой стадии до тех пор пока в реакционной массе содержание непрореагировавших триацилглицеролов будет минимальным.

Цель исследований. Целью данной работы было определить оптимальные условия проведения реакции этанолиза пальмового стеарина для минимизации содержания триацилглицеролов.

Экспериментальные исследования. Для определения оптимальных условий проведения процесса этанолиза пальмового стеарина был проведен полный факторный эксперимент первого порядка. В качестве факторов варьирования были выбраны x_1 – температура, (80 – 140 °С); x_2 – количество этанола, (1 – 15 моль); x_3 – время реакции, (1 – 8 ч). О полноте прохождения реакции судили по остаточному содержанию триацилглицеролов в реакционной массе, поэтому параметр отклика y – концентрация триацилглицеролов, %.

Реакцию проводили в автоклавах из нержавеющей стали. В качестве катализатора использовали алкилбензолсульфокислоту в количестве 2 % мас. от реакционной массы. Перемешивание не осуществлялось, так как в исследуемом диапазоне температур система пальмовый стеарин – абсолютный этанол гомогенна [6, 7].

Перед началом реакции проводили абсолютизацию этилового спирта.

Количество триацилглицеролов определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) по площади пятен. Метод ТСХ является эффективным методом определения состава ацилглицеролов. К преимуществам ТСХ относят быстроту, доступность и достаточно высокую чувствительность [8].

Для анализа образцов использовали хроматографические пластинки Silufol. На пластинку наносили 5 мкл 1–5 % мас. раствора образца в хлороформе. В качестве подвижной фазы использовали систему растворителей хлороформ – ацетон – этанол (91:8:1). Проявление хроматографических пластин осуществляли в парах йода [9].

Обработка результатов исследования. Для оценки площади пятен построили калибровочную кривую. Зависимость между площадью пятна и логарифмом количества искомого вещества связана уравнением:

$$\sqrt{Q} = a \cdot \lg g + b,$$

где g – количество вещества;

Q – площадь пятна;

a и b – константы.

Эта зависимость справедлива при содержании вещества в пятне 1–80 мкг. Поэтому нами была построена калибровочная кривая для триацилглицеролов с количеством вещества 15–75 мкг. Для этого были приготовлены растворы триацилглицеролов с заданными концентрациями. Для них была выполнена ТСХ и определены площади пятен. На основании этих измерений и расчетов построили график (рис. 1).

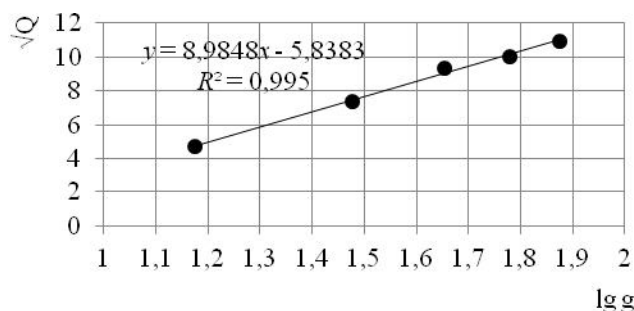


Рис. 1 – Калибровочная кривая

Далее на хроматограммах синтезированных образцов для пятен R_f , которых соответствует R_f триацилглицеролов, определили площади. Используя полученную калибровочную кривую и уравнение зависимости количества триацилглицеролов от площади пятна, рассчитали концентрацию триацилглицеролов в синтезированных образцах. Данные зависимости концентрации триацилглицеролов от факторов варьирования занесены в таблицу 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные

№	x_1 , °C	x_2 , моль	x_3 , ч.	y , %
1	80	1	1	33,2
2	80	1	8	23,1
3	80	15	1	25,9
4	80	15	8	24,2
5	140	1	1	20,9
6	140	1	8	21,9
7	140	15	1	11,7
8	140	15	8	5,9

На основании полученных данных с помощью пакета прикладных программ Mathcad было получено уравнение регрессии в закодированном виде:

$$y = -5,75 \cdot x_1 - 2,075 \cdot x_2 - 3,925 \cdot x_3 - 2,375 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1,9 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + 20,85.$$

После подстановки реальных переменных уравнение регрессии принимает вид:

$$C_{TAG} = -0,25 \cdot t - 2,2 \cdot v - 2,6 \cdot \tau + 0,016 \cdot t \cdot v + 0,014 \cdot t \cdot \tau + 0,4 \cdot v \cdot \tau - 0,0036 \cdot t \cdot v \cdot \tau + 58,0,$$

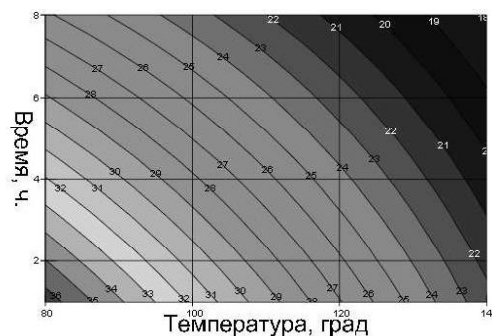
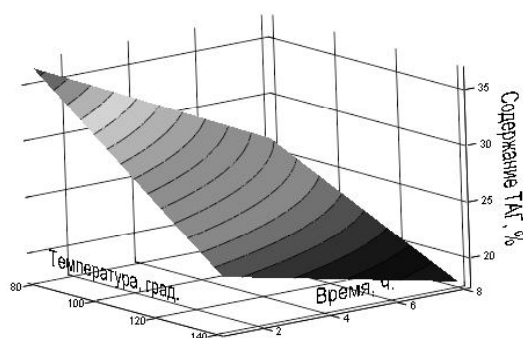
где C_{TAG} – концентрация триацилглицеролов, %;

t – температура проведения реакции, °C;

v – количество этанола, взятое для реакции, моль;

τ – время реакции, ч.

Для нахождения области оптимума используя полученное уравнение регрессии, была построена поверхность отклика, которая отображает зависимость остаточного содержания триацилглицеролов в реакционной массе от температуры и времени реакции (рис. 2).



rez2

Рис. 2 – Зависимость остаточного содержания триацилглицеролов в реакционной массе от температуры и времени реакции

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных и проведенных расчетов можно сделать вывод, что оптимальными условиями проведения реакции этанолиза жира являются:

- температура 140 °C;
- мольное соотношение реагентов жир:этанол = 1:15;
- время проведения реакции 6 ч.

Соблюдение таких условий позволяет получить продукт с содержанием триацилглицеролов ~ 5 %, который можно использовать на второй стадии глицеролиза этиловых эфиров жирных кислот для получения пищевого поверхностно-активного вещества с высоким содержанием моноацилглицеролов.

Литература

1. Папченко В.Ю. Технологія моно-, діацилглицеринів та діетаноламінів жирних кислот амідуюванням соняшникової олії : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.18.06 / Папченко Вікторія Юріївна. – Х.: 2011. – 20 с.
2. Крамарев С.О. Технологія одержання поверхнево-активних діацилглицеринів та алкілімідазолінів амідуюванням ріпакової олії: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.18.06 / Крамарев Сергій Олегович. – Х.: 2013. – 21 с.
3. Сокол Г.І. Технологія переетерифікації жирів з одержанням харчових поверхнево-активних речовин : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.18.06 / Сокол Ганна Ігорівна. – Х.: 2010. – 21 с.

4. Мурликіна Н.В. Удосконалення технології м'ясних січених виробів шляхом використання емульгаторів ацилглицеринної природи : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.18.16 / Мурликіна Наталя Віталіївна – Х.: 2012. – 23 с.
5. Невмивака Д.В. Одержання моноацилглицеролів глицеролізом етилових ефірів жирних кислот / Д.В. Невмивака, І.М. Демидов // Вісник НТУ «ХП». Серія : Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х.: НТУ «ХП», 2013. – № 55 (1028). – С. 139–143.
6. Rao R.K. Alcoholic extraction of vegetable oils. Solubilities of babassu, coconut, olive, palm, rapeseed, and sunflower seed oils in aqueous ethanol / R.K. Rao, L.K. Arnold // Journal of the american oil chemists society. – 1956. – №33 (9). – P. 389 – 391.
7. Матюхов Д.В. Обработка и анализ спиртовых мисцелл / Д.В. Матюхов, М.Ю. Осипова, И.С. Бродюк // Масложировой комплекс. – 2011. – № 4(35). – С. 32 – 34.
8. Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / [под ред. Ржехина В.П., Сергеева А.Г.]. – Л.: НПО «Масложирпром», 1964. – Т. III. – 408 с.
9. Горяев М.И. Синтез и применение моноглицеридов / Горяев М.И. – Алма-Ата: Наука, 1975. – 135 с.

УДК 664.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЬМОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ ДСК

Кузнецова Л.Н., Папченко В.Ю., канд. техн. наук, Петик П.Ф., канд. техн. наук,
Демидов И.Н., д-р техн. наук
Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров
Национальной академии аграрных наук Украины, г. Харьков

В данной работе представлены результаты исследования пальмового масла, как многокомпонентной смеси ацилглицеролов, с применением дифференциального сканирующего калориметра DSC Q-20 TA Instruments, а также приведены исследования чистой стеариновой кислоты в качестве образца сравнения.

This paper presents the results of a study of palm oil as a multicomponent mixture of acylglycerols, using differential scanning calorimeter DSC Q-20 TA Instruments, and research shows pure stearic acid as a reference sample.

Ключевые слова: дифференциальный сканирующий калориметр, калориметрическая кривая, термограмма, пальмовое масло, пик.

Поставка проблемы. Авторами в предыдущих работах [1–4] проведено исследование процесса фракционирования тропических жиров кристаллизацией из раствора в органическом растворителе (сольвентное фракционирование) – этиловым спиртом с целью получения фракций тропических жиров, которые успешно применяются при производстве маргаринов, заменителей молочного жира и масла какао, кондитерских и кулинарных жиров, мыла. Приемлемые физико-химические характеристики, жирнокислотный состав, а также более низкая стоимость по сравнению с традиционным сырьем (подсолнечным, рапсовым маслами и саломасами на их основе), обуславливает целесообразность полной или частичной замены этого сырья на тропические масла и их фракции. В данной работе проведено исследование пальмового масла, поскольку, как известно, оно содержит 32–38 % 2-олеодинасыщенных триацилглицеролов, основную часть которых составляет 2-олеодипальмитин и может быть наиболее перспективным сырьем для производства заменителей какао-масла.

Постановка задачи. Цель данной работы – исследование пальмового масла, как многокомпонентной смеси ацилглицеролов, с применением дифференциального сканирующего калориметра DSC Q-20 TA Instruments.

Результаты исследований. Основные физико-химические характеристики и жирнокислотный состав исследуемого промышленного образца пальмового масла предоставлены в табл. 1.

Известно, что термический анализ (калориметрия) как метод исследования физико-химических процессов, основан на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры, позволяет фиксировать так называемые кривые (термограммы) нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего со временем. В