

Левчук І. В.,  
Кіщенко В. А.,  
Тимченко В. К.,  
Куниця К. В.

## УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ ВОСКОПОДІБНИХ РЕЧОВИН В ОЛІЯХ ЗА ДОПОМОГОЮ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ГАЗОРІДИННОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

У статті сформульовано наукові підходи щодо удосконалення стандартизованого методу визначення воскоподібних речовин з використанням високотемпературної газорідинної хроматографії. Експериментальними дослідженнями підібрано тип капілярної колонки, вид нерухокої фази, склад елюенту і швидкість подачі, температурні параметри хроматографічного розділення. Результати моніторингу соняшникової олії з різним вмістом воскоподібних речовин підтвердили спроможність методу. Показана можливість якісної ідентифікації восків за допомогою хроматографічних профілей.

**Ключові слова:** олії, воскоподібні речовини, високотемпературна газорідинна хроматографія, стандарти порівняння.

### 1. Вступ

В процесі досягання в насінні утворюються і накопичуються воскоподібні та слизеподібні речовини. У соняшниковому насінні воски локалізуються переважно в оболонках. Вміст восків у лущині складає 1,0–3,0 % [1]. Під час вилучення олії з олійної сировини пресовим або екстракційним способами воски з оболонок частково переходять до олії. Пресові та екстракційні олії, одержані з високоолійного соняшнику, містять відповідно 0,05–0,1 % і 0,08–0,4 %. Є відомості, що воскоподібні речовини містяться у кукурудзяній (0,18–0,25 %), соєвій, лляній та ріпаковій оліях [2, 3].

Внаслідок високої температури плавлення (32–98 °С) воскоподібні речовини утворюють в олії під час її охолодження тонку і дуже стійку завесу кристалів, так звану «сітку», яка суттєво погіршує товарний вигляд олії. Воскові речовини ускладнюють процеси полірувального фільтрування рафінованих олій. Є відомості про негативний вплив восків на каталізатори гідратування [4].

Доречно відмітити, що негативної фізіологічної дії восків на організм людини не виявлено. Між тим, зазвичай, воскоподібні речовини вилучають з олій, особливо тих, які реалізують у фасованому в прозорі пластикові ПЕТ-пляшки вигляді. Залишкова кількість восків, яка кваліфікується як їх відсутність, складає 0,003–0,008 %; олія при цьому повинна витримувати так званий «холодний тест» [2].

Очевидно, що контролювання вмісту воскоподібних речовин у рафінованій дезодорованій рослинній олії, а також в олії, яку піддають гідрогенізуванню, є необхідним і відповідні схеми технохімконтролю повинні передбачити контроль цього показника.

### 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Воски — це суміші з переважним вмістом ефірів високомолекулярних жирних кислот і вищих одноатом-

них (рідко двоатомних) спиртів каротиноїдної природи (кольорові воски). До складу воскоподібних речовин входять також вільні високомолекулярні жирні кислоти, стероли, стероїди, вуглеводні, лактони і естоліди [1].

Воскоподібні речовини в оліях мають певну колоїдну стійкість, яка створює труднощі під час їх вилучення [5, 6]. Одним з факторів, які визначають цю стійкість, є температура. Тому в основу технології вилучення воскоподібних речовин покладено властивість їх за відносно низьких позитивних температур утворювати в олії кристали. Власне технологія вилучення воскоподібних речовин виморожуванням (вінтеризацією) полягає у повільному охолодженні олії, експозиції її за низької температури (6–10 °С) та наступному відокремленні осаду фільтруванням [2–4].

Відомі способи визначення воскоподібних речовин у рослинних оліях [7–9] характеризуються високою трудомісткістю і тривалістю (1,5–2 доби). Наприклад, пропонується екстрагувати воски неполярними розчинниками, обробляти фосфорною кислотою, потім чинити зневоднення і виморожування місцели з наступним відокремленням твердих восків на фільтрі.

Авторами [10] випробувано можливість використання фотометричного методу дослідження складної рівноважної системи олія : воскові сполуки і розроблено експрес-метод кількісного визначення восків у рослинних оліях, який передбачає експозицію олії за температури 12 °С протягом 24 годин з наступним вимірюванням при довжині хвилі  $\lambda = 435\text{--}625$  нм оптичної щільності твердофазних дисперсій воскових сполук.

Стандартизований метод визначення воскоподібних речовин, який діє на цей час в Україні [11], стосується застосування гравіметричного методу для невимороженої олії, методу з використанням газової хроматографії — для вимороженої нерафінованої і рафінованої олій та «холодного тесту» — для визначення відповідності олії вимогам нормативної документації [12].

Розвиток хроматографічного методу дослідження, ідентифікації та кількісного визначення воскоподібних речовин у рослинних оліях представлено в роботі [13].

Під час практичного застосування стандартизованої методики [11] з використанням газової хроматографії було виявлено недоліки хроматографічних колонок, які суттєво впливали на кінцевий результат. Стандарт ДСТУ 4602 [11] передбачає використання скляних колонок, заповнених 5 г 10 %-вого  $\text{AgNO}_3$  у кізельгелі і 10–15 г нормального кізельгелю — 60. Після заповнення колонки її промивають н-гексаном (від 40 до 50  $\text{см}^3$ ), потім обробляють сумішшю н-гексану з хлороформом у співвідношенні 90:10 протягом 10 хв. зі швидкістю потоку 1,8  $\text{см}^3/\text{хв}$ . За таких умов підготовки хроматографічної колонки виявлено наступні недоліки:

- за такої швидкості потоку крізь колонку під час виконання аналізу вимиваються триацилгліцерини з проби, які заважають визначенню восків;
- азотнокисле срібло ( $\text{AgNO}_3$ ) під дією світла виділяє срібло, що кардинально змінює властивості колонки;
- така колонка за рахунок реактивів, які використовувались, і, перш за все, азотнокислого срібла мала суттєву вартість.

Таким чином, незважаючи на те, що є стандартизована методика визначення воскоподібних речовин, вона потребує удосконалення.

### 3. Об'єкти, мета і задачі дослідження

Метою даного дослідження є розвиток наукового підходу щодо удосконалення стандартизованого хроматографічного методу визначення воскоподібних речовин в оліях.

Для реалізації поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- запропонувати ефективну хроматографічну колонку для аналізу восків і експериментально визначити оптимальні умови її роботи;
- перевірити досконалість запропонованого методу визначення восків за допомогою високотемпературної газової хроматографії шляхом моніторингу соняшникової олії на вміст восків;
- перевірити можливість якісної ідентифікації восків за хроматографічним профілем.

Об'єктами даного дослідження є соняшникова олія (нерафінована і рафінована дезодорована), а також її композитні зразки зі флексі-танків (суміш пресової та екстракційної нерафінованої олії, яка відвантажується на експорт).

### 4. Матеріали та методи дослідження

Визначали воскоподібні речовини методом високотемпературної капілярної газової хроматографії з внутрішнім стандартом (гексаоктаном-парафіном  $\text{C}_{36}$ ), який додавали до соняшникової олії.

Хроматографічне визначення восків проводилось на газовому хроматографі CP 3800 виробництва фірми Varian: детектор полум'яно-іонізаційний (ПД); температура — 370 °С; потік водню — 30  $\text{мл}/\text{хв}$ ; потік повітря — 350  $\text{мл}/\text{хв}$ ; допоміжний потік — 20  $\text{мл}/\text{хв}$ ; допоміжний газ-носії — азот; об'єм уведеної проби — 1,5–3,0  $\text{мкл}$ .

Для обробки експериментальних даних застосовано програмні пакети Galaxie, Microsoft Office, Excel.

### 5. Результати експериментальних досліджень щодо удосконалення методу визначення восків та його апробації

На відміну від ДСТУ 4602 авторами статті використано інший тип хроматографічної колонки — капілярну VF-5 HT, де в якості нерухокої неполярної фази використано 5 %-вий фенілдиметилполісилоксан; параметри колонки: довжина 15 м, діаметр — 0,32 мм, товщина плівки 0,1  $\mu\text{м}$ . Колонку підбирали експериментальним шляхом з урахуванням максимальної температури термостату, яка зазвичай не перевищує 400 °С. Градієнтний режим температури термостата колонки було визначено таким: початкова температура 170 °С, експозиція 1,0 хв; підйом температури з 170 до 380 °С зі швидкістю 6 °С/хв., експозиція 20 хв.

Оптимальні умови роботи інжекційної системи з діленням потоку (Split) температура — 410 °С; коефіцієнт ділення потоку (Split ratio) — 1 : 100.

Підготовку проби соняшникової олії до аналізування виконували наступним чином. Наважку олії (4,0–4,5 г) нагрівають до повного розчинення восків, додають 3  $\text{см}^3$  внутрішнього стандарту і розбавляють отриману суміш 10  $\text{см}^3$  розчиннику (н-гексан : хлороформ = 90 : 10), перемішують до одержання однорідного розчину. Далі 2  $\text{см}^3$  цього розчину вносять в колонку. Елюювання восків з проби олії чинили сумішшю розчинників (н-гексан : хлороформ = 7 : 3). Перші 10–15 хв. елюент вводять повільно — 1 крапля/с, потім можна швидше, загальний об'єм розчиннику — 160  $\text{см}^3$ , термін проходження елюенту крізь колонку — 1,5 год. Фільтрат збирають у колбу місткістю 250  $\text{см}^3$ , з якої розчинник видаляють на ротаційному випарнику за температури 60 °С під вакуумом ( $P_{\text{ост}} = 300$  кПа) до сухого залишку. З великої ротаційної колби її вміст кількісно переносять у маленьку колбу місткістю 50  $\text{см}^3$ , хлороформ відганяють, залишок (0,1–2,0  $\text{см}^3$ ) перерозчиняють у 1  $\text{см}^3$  хлороформу; з одержаного розчину відбирають пробу (1,5–3,0  $\text{мкл}$ ) для хроматографування.

За викладеною вище методикою авторами статті проведено моніторинг кількісного вмісту воскоподібних речовин у зразках нерафінованої соняшникової олії та композитних зразках, кількість зразків кожного виду соняшникової олії — 10.

Результати моніторингу вмісту воскоподібних речовин у соняшниковій олії представлено на діаграмах (рис. 1, 2).

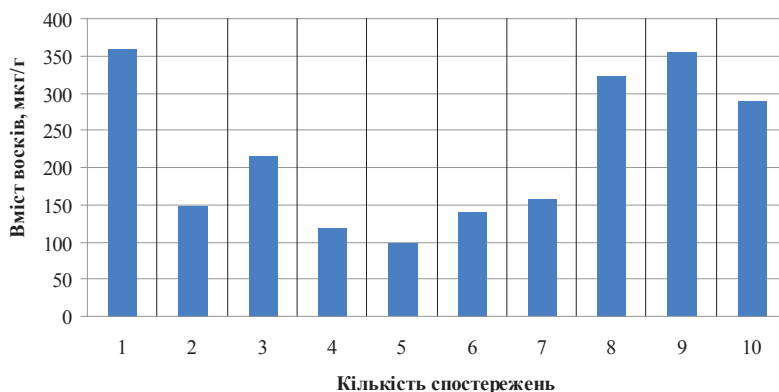


Рис. 1. Діаграма вмісту восків у нерафінованій соняшниковій олії



Рис. 2. Діаграма вмісту восків у нерафінованій соняшниковій олії (композитний зразок)

З діаграми (рис. 1) видно, що вміст воскоподібних речовин у нерафінованій соняшниковій олії коливається у межах 100–350 мкг/г (0,01–0,035 %), що узгоджується з літературними даними. У композитному зразку (рис. 2) соняшниковій олії максимальне значення вмісту воскоподібних речовин складає ~ 690 мкг/г (0,069 %), що, по-перше, свідчить про переважний вміст у композиті екстракційної олії, а, по-друге, що олію одержано з гіб-

ридного олійного насіння соняшнику (для нього характерним є підвищений вміст воскоподібних речовин).

Під час дослідження рафінованої дезодорованої соняшникової олії експериментально підтверджено, що вміст воскоподібних речовин коливається в межах 10–30 мкг/г. Такий вміст воскоподібних не впливає на прозорість соняшникової олії.

Таким чином, запропонований удосконалений метод визначення воскоподібних речовин у оліях є достовірним і може бути рекомендованим для технохімконтролю початкової сировини і готової продукції у виробництві рафінованих олій. Якщо у розпорядженні дослідника є зовнішній стандарт воску соняшникового, хроматографічний профіль якого представлено на рис. 3, видається

можливість якісної ідентифікації воскоподібних речовин олії шляхом порівняння хроматографічних профілів.

На рис. 4, 5 представлено хроматографічні профілі відповідно олії соняшникової нерафінованої та рафінованої дезодорованої, які містять різну кількість воскоподібних речовин.

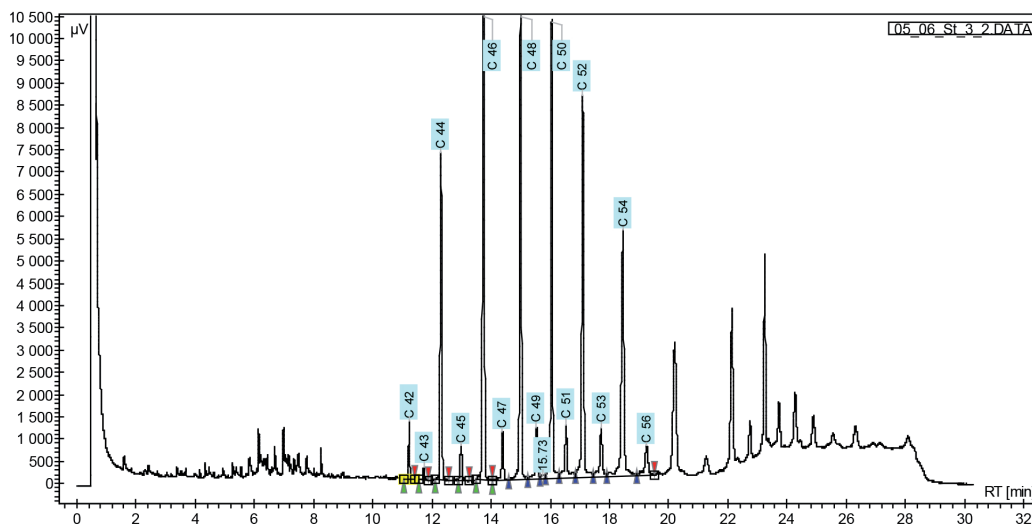


Рис. 3. Хроматографічний профіль стандарту воску соняшникового

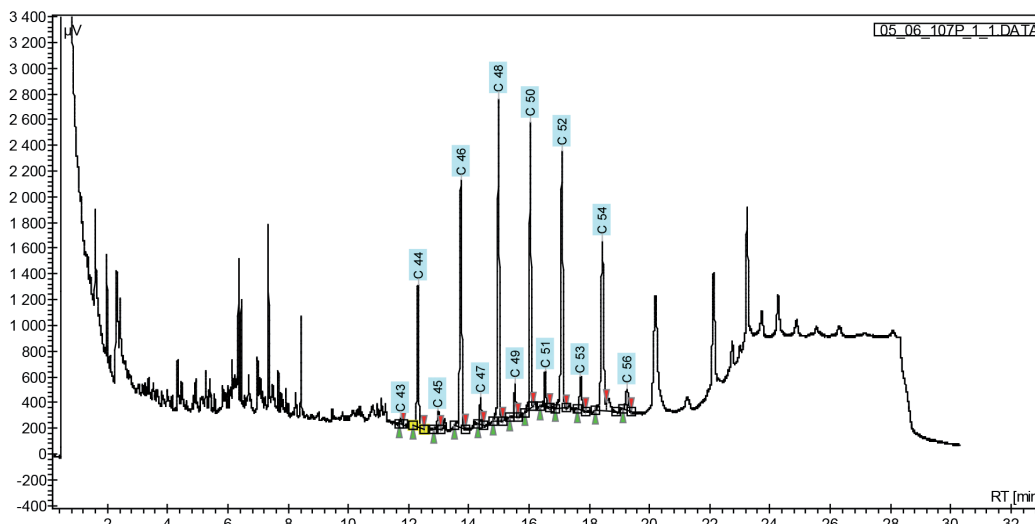


Рис. 4. Хроматографічний профіль олії соняшникової нерафінованої з вмістом воскоподібних речовин

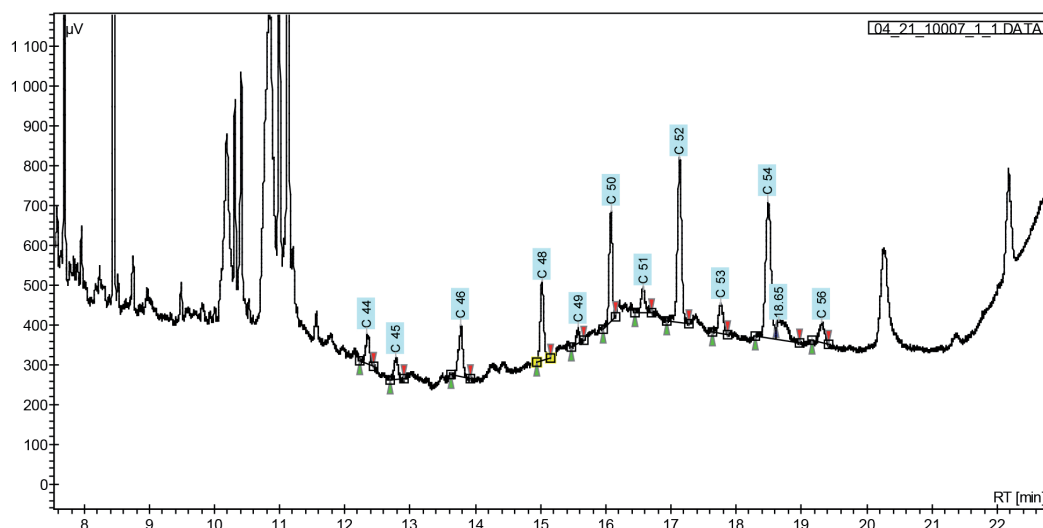


Рис. 5. Хроматографічний профіль олії соняшникової рафінованої дезодорованої з низьким вмістом воскоподібних речовин

Цілком очевидно, що незважаючи на різний вміст воскоподібних речовин, хроматографічні профілі зразків соняшникової олії, представлені на рис. 4 і 5, є схожими і подібні хроматографічному профілю стандарту соняшникового воску. Таким чином, такий метод якісної ідентифікації воскоподібних речовин є експериментально підтвердженим.

## 6. Обговорення результатів експериментальних досліджень щодо удосконалення методу визначення восків та його апробації

Перевагою проведеного дослідження є те, що воно є закінченим відносно проблеми усунення недоліків стандартизованої методики визначення воскоподібних речовин з використанням високотемпературної газорідної хроматографії. Недолік дослідження — відсутність систематизованих даних щодо якісної ідентифікації воскоподібних речовин в різних оліях за допомогою хроматографічних профілів.

Авторами планується створити наукове підґрунтя для нової редакції ДСТУ 4602. «Олії. Методи визначення воскоподібних речовин». Результати даного дослідження будуть використані у розробці сучасних схем технохімічного контролю фасованих рослинних олій, їх купа-жів, а також для цілей фальсифікації та ідентифікації рослинних олій, зокрема в «митних суперечках» під час експортно-імпортних відвантажень.

## 7. Висновки

1. Експериментальним шляхом підібрано капілярну хроматографічну колонку, адсорбент та умови елюювання восків скрізь колонку, властивості якого не залежать від дії прямих сонячних променів.

2. Встановлено технологічні умови хроматографічного аналізу: градієнтне програмування температури термостата, колонки, оптимальна температура інжектора, склад і швидкість подачі елюента (1 крапля/с); підібрано внутрішній стандарт — гексатриоктан (парафін C<sub>36</sub>).

3. За результатами моніторингу соняшникової олії з різним вмістом восків показано, що удосконалений

метод визначення воскоподібних речовин є достовірним і може бути рекомендованим для технохімічного контролю початкової сировини і готової продукції у виробництві рафінованих олій.

4. Експериментально підтверджено, що при наявності зовнішнього стандарту (соняшникового воску) видається можливим якісна ідентифікація воскоподібних речовин в оліях шляхом зіставлення хроматографічних профілів стандарту і зразку.

## Література

1. Ржехин, В. П. Воски подсолнечного семени [Текст] / В. П. Ржехин, В. Н. Красильников // Масложировая промышленность. — 1967. — № 7. — С. 9.
2. Бондурянский, Ю. Д. Современные технологии и оборудование по переработке подсолнечного масла [Текст] / Ю. Д. Бондурянский, А. О. Попович, Н. П. Переведенцева и др.; под ред. Б. А. Дехтермана. — Винница: МП «Инвент-ЛТД», 1996. — Гл. V. — С. 1–21.
3. Haraldsson, G. Degumming, dewaxing and refining [Text] / G. Haraldsson // Journal of the American Oil Chemists' Society. — 1983. — Vol. 60, № 2. — P. 251–256. doi:10.1007/bf02543495
4. Арутюнян, Н. С. Рафинация масел и жиров. Теоретические основы, практика, технология, оборудование [Текст] / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. А. Нестерова. — СПб.: ГИОРД, 2004. — 288 с.
5. Эфендиев, А. А. Растворимость восков в подсолнечном масле [Текст] / А. А. Эфендиев, А. Б. Рафальсон, Г. П. Забровский // Масложировая промышленность. — 1994. — № 1–2. — С. 27–28.
6. Эфендиев, А. А. О кристаллизации восков в рафинированном подсолнечном масле [Текст] / А. А. Эфендиев // Масложировая промышленность. — 1994. — № 5–6. — С. 22–25.
7. Сергеев, А. Г. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства [Текст] / под ред. А. Г. Сергеева. — Л.: ВНИИЖ, 1967. — Т. 1, Кн. 2. — С. 827–828.
8. А. с. 1182003, СССР МКИ С11В 3/9 № 23/02. Способ определения содержания восков в растительных маслах [Текст] / Арутюнян Н. С., Тарабаричева Л. А., Корнена Е. П., Цыпенкова И. Л., Галяпина И. Б. — 3405974/28-13; заявл. 03.03.1982; опубл. 30.10.1985, Бюл. № 40. — 4 с.
9. Арутюнян, Н. С. Лабораторный практикум по химии жиров [Текст] / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. В. Мартовщук и др. — СПб.: ГИОРД, 2004. — 264 с.
10. Разговоров, П. Б. Экспресс-анализ восков в растительных маслах [Текст] / П. Б. Разговоров, С. В. Ситанов // Масложировая промышленность. — 2009. — № 3. — С. 21–23.



11. ДСТУ 4602:2006. Олії. Методи визначення воскоподібних речовин [Текст]. — Чинний від 2008-01-01. — Київ: Держспоживстандарт України, 2006. — 11 с.
12. ДСТУ 4492:2005. Олія соняшникова. Технічні умови. Додаток А. Холодний тест [Текст]. — Чинний від 2007-01-01. — Київ: Держспоживстандарт України, 2006. — 26 с.
13. Кіщенко, В. А. Визначення воску і воскоподібних сполук методом високотемпературної хроматографії [Текст] / В. А. Кіщенко // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2014. — № 1. — С. 106–112.

#### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОСКОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В статье сформулированы научные подходы относительно усовершенствования стандартизированного метода определения воскоподобных веществ с использованием высокотемпературной газожидкостной хроматографии. Экспериментальными исследованиями подобран тип капиллярной колонки, вид неподвижной фазы, состав элюента и скорость подачи, температурные параметры хроматографического разделения. Результаты мониторинга подсолнечного масла с различным содержанием воскоподобных веществ подтвердили способность метода. Показана возможность качественной идентификации восков с помощью хроматографических профилей.

**Ключевые слова:** масла, воскоподобные вещества, высокотемпературная газожидкостная хроматография, стандарты сравнения.

*Левчук Ирина Владимировна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник научно-методической лаборатории хроматографических исследований, ДП «Укрметртестстандарт», Киев, Украина.*

*Кіщенко Володимир Анатолійович, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, начальник науково-дослідного центру випробувань продукції, ДП «Укрметртестстандарт», Київ, Україна.*

*Тимченко Валентина Кузьмівна, кандидат технічних наук, професор, кафедра технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна.*

*Куциця Катерина Вікторівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru.*

*Левчук Ирина Владимировна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник научной лабораторией хроматографических исследований, ДП «Укрметртестстандарт», Киев, Украина.*

*Кіщенко Володимир Анатольевич, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, начальник научно-исследовательского центра испытаний продукции, ДП «Укрметртестстандарт», Киев, Украина.*

*Тимченко Валентина Кузьминична, кандидат технических наук, профессор, кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.*

*Куцица Екатерина Викторовна, кандидат технических наук, научный сотрудник, кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина.*

*Levchuk Irina, SE «Ukrmetrteststandard», Kyiv, Ukraine.*

*Kishchenko Vladimir, SE «Ukrmetrteststandard», Kyiv, Ukraine.*

*Timchenko Valentina, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.*

*Ekaterina Kunitsa, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru*

УДК 641.05 : 664.663 : 620.178.15  
DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65462

Шанина О. М.,  
Жуков Е. В.,  
Нуреева А. В.

## ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ НА СТУПІНЬ ПЕНЕТРАЦІЇ ХЛІБОБУЛОЧНИХ ВИРОБІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Показана перспективність розробки безглютенових хлібобулочних виробів. Досліджено вплив компонентів рідкої фази тіста і ферменту трансглюміназа на ступінь пенетрації парових дрібноштучних хлібобулочних виробів із рисового тіста. Експериментально доведено доцільність використання кисломолочної сироватки і ферменту трансглютаміназа в рецептурі тіста з рисового борошна. Визначено механізм впливу сироватки і трансглютаміназа на структуру готових виробів.

**Ключові слова:** соціальний кейтеринг, рисове тісто, оброблення водяною парою, ступінь пенетрації, черствіння.

### 1. Вступ

Виробництво і реалізація харчових продуктів для спеціальних цілей має позитивні бізнесові перспективи для суб'єктів господарювання в соціальному кейтерингу [1] і в сфері ресторанного бізнесу [2].

Серед лінійки харчових продуктів для спеціальних цілей рельєфно виділяється товарна група безглютено-

вих харчових продуктів, які необхідні для задоволення потреб тих споживачів, котрі страждають на целиакию.

Целиакия (глютенова ентеропатія) — захворювання, яке супроводжується порушеннями травлення, котрі пов'язані з патологією ворсинок тонкої кишки. Причиною захворювання вважається нестерпність харчових продуктів, які містять глютен, зокрема, його гліадінову фракцію. Це стосується таких зернових, як пшениця, жито і ячмінь.