

УДК 665.383

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФРАКЦІЮВАННЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПАЛЬМІТИНОВОГО ТИПУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ДОПОМІЖНИХ РЕЧОВИН

К. В. Куниця

Аспірант*

E-mail: ekaterina-kunitsa@mail.ru

О. А. Литвиненко

Кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник*

E-mail: ealitinenko@yandex.ua

Ф. Ф. Гладкий

Доктор технічних наук, професор, завідувач
кафедри технології жирів та продуктів бродіння*

E-mail: gladky2009@gmail.com

*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет

«Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Стаття присвячена дослідженню закономірностей фракціювання соняшникової олії пальмітинового типу при використанні допоміжних речовин. Отримано дані щодо умов проведення фракційної кристалізації олії насиченого типу з допоміжними речовинами, а саме: етиловими ефірами насичених жирних кислот, монопальмітатом цукрози та дистильованими моноацилгліцеринами. Кінетику процесу фракціювання соняшникової олії пальмітинового типу оцінено за зміною фізичних показників фракцій

Ключові слова: соняшникова олія пальмітинового типу, фракційна кристалізація, показник заломлення, оптична густина

Стаття посвящена исследованию закономерностей фракционирования подсолнечного масла пальмитинового типа при использовании вспомогательных веществ. Получены данные относительно условий проведения фракционной кристаллизации масла насыщенного типа со вспомогательными веществами, а именно: этиловыми эфирами насыщенных жирных кислот, монопальмитатом сахарозы и дистиллированными моноацилглицеринами. Кинетика процесса фракционирования подсолнечного масла пальмитинового типа оценена по изменению физических показателей фракций

Ключевые слова: подсолнечное масло пальмитинового типа, фракционная кристаллизация, показатель преломления, оптическая плотность

1. Вступ

Харчова жирова сировина рослинного або тваринного походження є складною сумішшю різноманітних ацилгліцеринів, яка в залежності від температурних умов процесів переробки здатна перебувати у різних агрегатних станах і зазнавати фазові перетворення, які супроводжуються процесами кристалізації або плавлення. Процес кристалізації олій та жирів є характерною ознакою роботи основних технологічних потоків, пов'язаних зі зберіганням і транспортуванням, нагріванням і охолодженням, структуроутворенням і розфасовкою.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Кристалізація є одним із найпоширеніших технологічних процесів, що зустрічаються на різноманітних стадіях переробки харчових продуктів, що містять олійно-жирові компоненти [1]. Під дією спрямованих термічних і механічних впливів методами кристалізації розплавів олій та жирів, а також жировмісних емульсій, здійснюється виробництво жирів, жирових

сумішей та маргаринів для хлібопекарських, кулінарних і кондитерських галузей харчової промисловості.

Температурний діапазон процесів кристалізації олій, жирів та жировмісних емульсій досить широкий. Він може охоплювати області як плюсових, так і від'ємних значень температур, які використовуються для реалізації режимів роботи технологічних потоків жиропереробної промисловості. Фазові і агрегатні зміни жирів і олій спостерігаються при їх нагріванні або охолодженні і супроводжуються поглинанням або виділенням теплоти кристалізації, викликаючи значні зміни їх теплофізичних властивостей [2, 3].

Процес кристалізації можна умовно поділити на дві основні стадії: 1 – стадія утворення зародків (центрів кристалізації); 2 – стадія росту кристалів. На першій стадії протікає переважно процес утворення центрів кристалізації і в незначній мірі спостерігається зростання кристалів. Друга стадія характеризується, в основному, зростанням утворених кристалів. Отже, кінетика кристалізації характеризується швидкістю обох стадій: утворення зародків і швидкістю росту кристалів [4, 5]. Крім цього швидкість і характер кристалізації триацилгліцеринів залежать від ступеню очищення жирової сировини [6 – 9].

В процесі кристалізації розрізняють гомогенне та гетерогенне утворення зародків. Гомогенне утворення зародків відбувається за відсутності у розчині або розплаві твердих домішок, на яких могли б утворюватися кристали. При гетерогенному утворенні зародки кристалів формуються на найдрібніших частинках домішок, так званих, «затравках», які знаходяться в усьому об'ємі розчину або розплаву. Швидкість гетерогенного утворення, як правило, значно вище, оскільки, наявність у розплаві твердих часток сприяє утворенню на їх поверхні кристалічної фази.

Інтенсифікація процесу кристалізації олії можлива двома основними способами: створенням значного перенасичення (шляхом переохолодження) і використанням допоміжних матеріалів як ініціаторів кристалізації. Крім того, швидкість утворення зародків і процесу в цілому може істотно збільшитися при механічних впливах на розчин (розплав), акустичних коливаннях, електричних і магнітних полях та впливі інших чинників [10].

Збільшення перенасичення розчину прискорює утворення зародків, але призводить до різкого збільшення в'язкості системи, це ускладнює дифузійні процеси масопереносу, і в результаті кристали, які утворюються, мають незначні розміри, що в свою чергу ускладнює їх відділення від олії при фільтрації. Таким чином, більш ефективним для прискорення утворення центрів кристалізації є внесення ініціаторів кристалізації [11].

3. Мета дослідження

Метою роботи є визначення основних закономірностей фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу методом кристалізації із розплаву при застосуванні допоміжних речовин та визначення ефективного методу контролю процесу.

4. Методика дослідження

Важливе значення в процесі фракціонування має точне визначення завершення кристалізації.

Зазвичай контроль процесу закінчення фракціонування проводиться або візуально, або за допомогою порівняно тривалих аналізів фракцій, виділених до даного моменту. Зокрема, як метод контролю застосовують «холодний тест» для рідкої фракції. Таке визначення досить тривале і, крім цього, не дає можливості оцінити кількісну сторону фракціонування і своєчасно проконтролювати закінчення кристалізації.

Для контролю протікання і завершення процесу фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу в роботі розглянуто зміну двох фізичних показників олії, а саме: показника кута заломлення та оптичну густину. Контроль процесу фракціонування олії передбачає аналіз рідкої фракції шляхом вимірювання фізичних показників.

Спосіб контролю фракціонування олії передбачає відбір і очищення проби від кристалів твердої фракції, аналіз рідкої фракції шляхом виміру фізичних показників в процесі кристалізації олії та встановлення моменту закінчення фракціонування за припинення зміни цих показників.

Контроль за змінами фізичних показників олії в процесі кристалізації на кожній стадії процесу здійснюють в основні періоди, а саме до початку кристалізації і в процесі витримки при заданій температурі кристалізації до припинення зміни фізичного показника рідкої фракції [12].

Зміну показника кута заломлення вимірювали за допомогою рефрактометра УРЛ-1, що призначений для безпосереднього вимірювання показника кута заломлення рідких і твердих речовин. Межі допустимої похибки та збіжність вимірювань показника заломлення складають $\pm 1 \cdot 10^{-4}$. Результати вимірювань показника кута заломлення, отримані при кімнатній температурі, перераховано до температури 20 °С.

Значення оптичної густини вимірювали за допомогою колориметру фотоелектричного концентраційного КФК-2, який призначений для вимірювання в окремих ділянках діапазону довжин хвиль 315–980 нм, що виділяються світлофільтрами, коефіцієнтів пропускання і оптичної густини рідинних розчинів і прозорих твердих тіл. Межі вимірювання оптичної густини на фотоелектричному колориметрі складають від 0 до 1,5. Основна абсолютна похибка при вимірюванні оптичної густини складає не більше 0,3 %. Результати вимірювань отримано за температури 20 °С.

Вибір світлофільтру здійснювали наступним чином: кювету з товщиною шару 1 см заповнювали зразком соняшникової олії і визначали оптичну густину для всіх довжин хвиль світлового променя. За отриманими даними будували криву, зображену на рис.1.

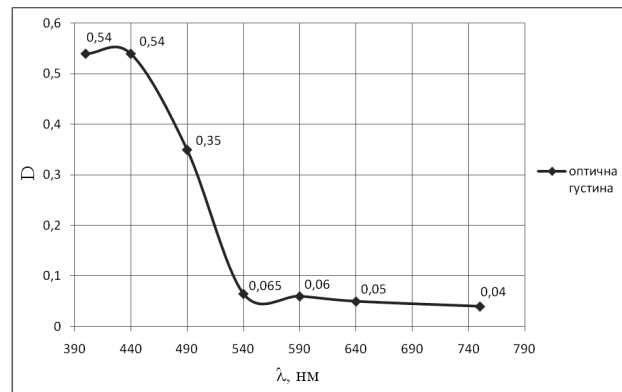


Рис. 1. Залежність оптичної густини (D) зразка соняшникової олії пальмітинового типу від довжини хвилі світлового променя (λ)

Світлофільтр для роботи обирали таким чином, щоб довжина хвилі світлового променя, що відповідає максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтра, припадала на ділянку спектральної кривої зразка, що задовольняє наступним умовам: значення оптичної густини зразка на ній має максимальну величину, а хід кривої приблизно паралельний осі абсцис, тобто оптична густина не залежить від довжини хвилі. Таким чином, згідно рис. 1, ділянка кривої, що відповідає довжині хвилі 400–440 нм є робочою в даному дослідженні. Для досліджень щодо визначення оптичної густини рідкої фракції на фотоколориметрі КФК-2 обрано довжину хвилі 440 нм, для якої використовується синій світлофільтр.

Процес кристалізації вважають завершеним, якщо два останніх вимірювання фізичних показників дали однакові значення. Тривалість фракціонування визначають за періодом у часі від початку процесу до припинення зміни фізичних показників.

5. Експериментальні дані та їх обробка

Для дослідження закономірностей фракціонування соняшникової олії пальмітинового типу методом кристалізації із розплаву при використанні допоміжних речовин було застосовано раніше встановлені раціональні умови фракційної кристалізації із розплаву [13]. Умови проведення процесу наступні: темп охолодження – 1 °С/год, тривалість кристалізації – 68 годин. З метою інтенсифікації процесу кристалізації та скорочення тривалості часу процесу в олію вносили допоміжні речовини – ініціатори кристалізації.

Аналіз літературних джерел виявив, що в процесах фракціонування жирів із застосуванням допоміжних речовин в якості ініціатору кристалізації, зазвичай, використовують попередньо отриману тверду фракцію. Як допоміжні речовини нами було розглянуто такі високоплавкі ініціатори: етилові ефіри насичених жирних кислот (стеаринової та пальмітинової), монопальмітат цукрози та дистильовані моноацилгліцерини. Зазначені речовини як центри кристалізації в процесі фракціонування раніше не використовувалися. Усі обрані ініціатори є похідними жирів і повинні ефективно виконувати роль центрів кристалізації в процесі фракціонування.

Етилові ефіри жирних кислот належать до групи функціональних харчових речовин. Застосування етилових ефірів у харчуванні людини забезпечує зниження концентрації холестерину і триацилгліцеринів у сироватці крові. Експериментально встановлена їх здатність запобігати формуванню атеросклеротичних бляшок у судинах еластичного типу і розвиток дистрофічних змін у печінці та нирках, некротичних процесів у міокарді [14].

Основними насиченими жирними кислотами соняшникової олії з насіння лінії Мх 53 Б є стеаринова і пальмітинова, тому для досліджень процесу кристалізації було обрано і етилові ефіри цих кислот.

Для оцінки фізичних показників етилових ефірів жирних кислот, а саме температури плавлення та застигання, застосовано стандартні методики згідно ДСТУ 4463:2005 «Маргарини. Жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування» [15]. Кінетичні залежності температур етилових ефірів насичених кислот від часу охолодження у приладі Жукова представлено на рис. 2.

Отримані результати, відображені на рис. 1, показали, що при кристалізації етилових ефірів для кожного з них на кривій застигання спостерігається один чітко виражений діапазон температур, а саме: для етилових ефірів стеаринової кислоти – 30,1 – 30,3 °С; для етилових ефірів пальмітинової кислоти – 21,2 – 21,5 °С. Таким чином, можна стверджувати, що ці температури є температурами застигання даних речовин.

Фізичні показники етилових ефірів насичених кислот наведено в табл. 1.

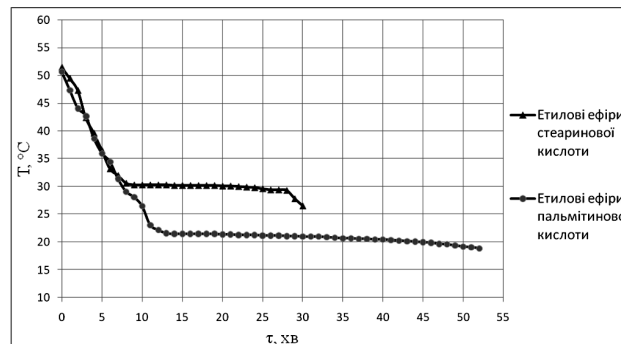


Рис. 2. Кінетична залежність температур етилових ефірів насичених жирних кислот (Т) від часу охолодження у приладі Жукова (τ)

Таблиця 1

Фізичні показники етилових ефірів насичених кислот

Назва	Температура плавлення, °С	Температура застигання, °С
Етилові ефіри стеаринової кислоти	32,2	30,1 – 30,3
Етилові ефіри пальмітинової кислоти	25,0	21,2 – 21,5

Серед розглянутих етилових ефірів насичених кислот в якості ініціатора кристалізації процесу фракціонування було обрано етилові ефіри стеаринової кислоти, оскільки внесений ініціатор може підвищити температуру плавлення цільової фракції за рахунок своєї.

Серед речовин, які можна було б застосувати як ініціатори кристалізації, цікаво було розглянути поверхнево-активні речовини, а саме: монопальмітат цукрози (DUB SE 16P) та дистильовані моноацилгліцерини. Виходячи з того, що розчини поверхнево-активних речовин успішно застосовують при фракційній кристалізації олій і жирів, так званому детергентному фракцію ванні. Використання зазначених речовин може мати у процесі подібну дію.

Оскільки, попередніми дослідженнями було підтверджено можливість отримання в процесі фракціонування соняшникової олії насиченого типу спеціального жиру, що за фізико-хімічними показниками відповідає хлібопекарському жиру, обрані поверхнево-активні речовини, як ініціатори кристалізації, відповідають обраному напряму використання цільової фракції. Харчові поверхнево-активні речовини (ПАВ) широко використовуються у хлібопекарному виробництві. Завдяки цим добавкам збільшується питомий об'єм виробів, поліпшується структура, пористість і еластичність м'якушки, зменшується її крихкість. Вироби зберігаються у свіжому стані більш тривалий період.

Монопальмітат цукрози – жирний ефір цукрози, що складається переважно із моноефірів цукрози і пальмітинової кислоти з гідрофільно-ліпофільним балансом біля 16. Ефіри цукрози, зокрема, монопальмітат цукрози є натуральним продуктом, оскільки, складається зі звичайних харчових речовин – цукру та жирних кислот та виявляє властивості неіоногенного емульгатора, пом'якшувача, зволожувача і розпушу-

вача. В харчовій промисловості віддають пріоритет ефірам цукрози за відсутність смаку та запаху, сумісність з широким спектром харчових інгредієнтів та антимікробні властивості [16].

Дистильовані моноацилгліцерини – є сумішшю ацилгліцеринів жирних кислот, це поверхнево-активні речовини, які широко використовуються в харчовій промисловості в якості емульгаторів [17].

За літературними даними відомо, що ініціатор кристалізації в процесі фракціювання використовують в кількості 0,05 – 1 % [11, 18]. З метою встановлення ефективності використання обраних нами ініціаторів кристалізації було проведено попередні дослідження з середньою кількістю ініціатору – 0,5 % до маси олії.

Важливе значення в процесі фракційної кристалізації має точне визначення завершення кристалізації, оскільки при занадто тривалому фракціюванні із олії виділяються не тільки дінасенчені, але і мононенасичені ацилгліцерини, що призводить до зниження виходу рідкої фракції, зменшенню температури плавлення високоплавкої фракції і ускладненню при фільтрації.

Протікання і завершення процесу кристалізації олії зручно контролювати за зміною фізичних показників, а саме: показника кута заломлення та оптичної густини рідкої фракції олії. Отримані результати представлено на рис. 3, 4.

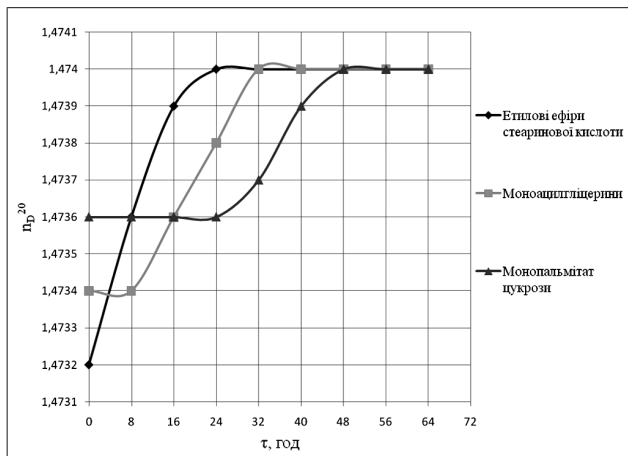


Рис. 3. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) рідкої фракції від часу процесу кристалізації (τ)

Зміна коефіцієнту заломлення початкової олії та отриманих фракцій незначна, тому контроль цього показника є можливим, але малоефективним з точки зору контролю. Значення оптичної густини рідкої фракції в процесі кристалізації змінюється у більшій мірі і оптична густина більш чутлива до змін складу вихідної сировини та умов кристалізації, ніж показник заломлення.

В результаті досліджень встановлено, що обрані ініціатори кристалізації призводять до прискорення процесу кристалізації. Процес кристалізації без використання допоміжних речовин триває 68 годин [13]. Отримані результати досліджень дозволили стверджувати, що тривалість процесу фракціювання з введенням 0,5 % етилових ефірів стеаринової кислоти як ініціатору кристалізації складає 24 години, моноацилгліцеринів – 32 години, монопальмітата цукрози – 48 годин.

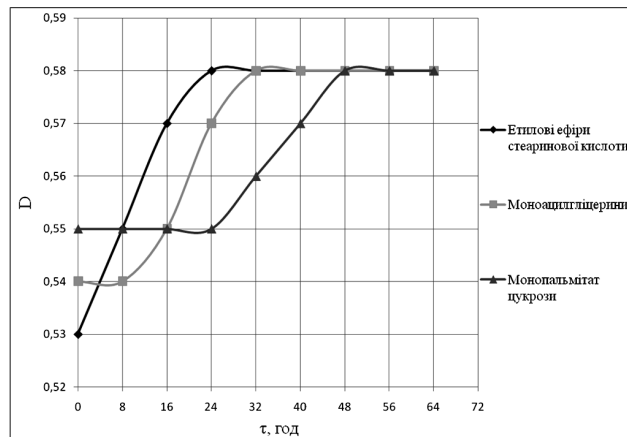


Рис. 4. Кінетична залежність оптичної густини (D) рідкої фракції від часу процесу кристалізації (τ)

Вихід та температура плавлення цільових фракцій, отриманих в процесі фракційної кристалізації з допоміжними речовинами, наведено на рис. 5.

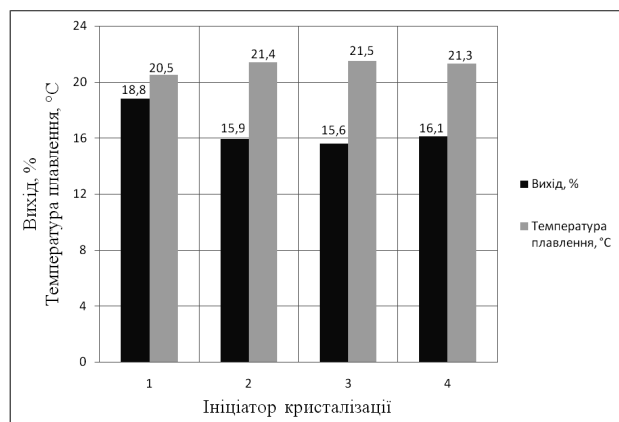


Рис. 5. Вихід (%) та температура плавлення (°C) цільових фракцій, отриманих в процесі фракційної кристалізації з допоміжними речовинами: 1 – без ініціатору; 2 – етилові ефіри стеаринової кислоти; 3 – моноацилгліцерини; 4 – монопальмітат цукрози

Таким чином, можна зробити висновок, що присутність ініціаторів призводить до збільшення швидкості процесу кристалізації олії, меншого захвату рідкої фракції, і забезпечує досягнення більших температур плавлення високоплавкої фракції.

Отримані результати дають підставу стверджувати, що серед обраних допоміжних речовин етилові ефіри стеаринової кислоти найкраще виконують роль ініціатору в процесі фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу, оскільки, тривалість процесу скорочується з 68 годин до 24 годин, а також зменшується захват рідкої фракції, про що свідчить зменшення виходу фракції з одночасним підвищенням її температури плавлення. Інші два ініціатори також підвищують температуру плавлення цільової фракції, але не достатньо скорочують тривалість процесу кристалізації, тому подальші дослідження було проведено з етиловими ефірами стеаринової кислоти.

З метою встановлення залежності впливу кількості ініціатору на кінетику процесу кристалізації обраних

ініціатор (етиліві ефіри стеаринової кислоти) вводили в розплав у кількостях: 0,05 %, 0,25 %, 0,5 %, 1,0 % до маси олії. Оскільки ініціатор кристалізації є твердою речовиною з температурою плавлення вищою ніж у олії, тому для підвищення ефективності процесу кристалізації його вводили в розплав олії за температури 35–40 °С.

Зміна фізичних показників рідкої фракції з часом в залежності від кількості внесеного ініціатору представлено на рис. 6, 7.

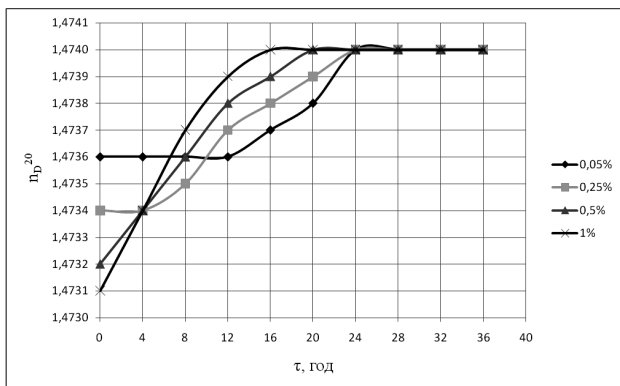


Рис. 6. Кінетична залежність показника кута заломлення (n_D^{20}) рідкої фракції олії від часу процесу кристалізації (τ)

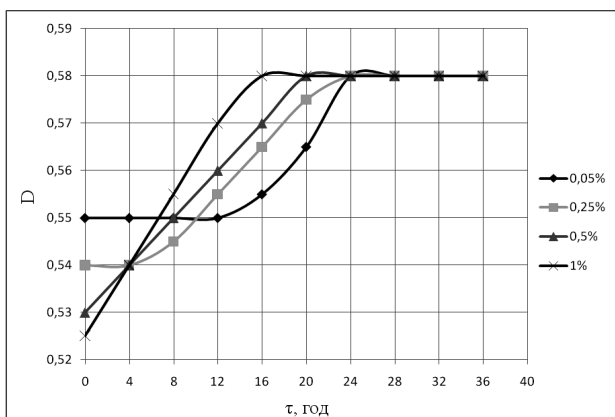


Рис. 7. Кінетична залежність оптичної густини (D) рідкої фракції олії від часу процесу кристалізації (τ)

Вихід та температура плавлення отриманих в процесі кристалізації фракцій з використанням різної кількості етилових ефірів стеаринової кислоти як ініціатору наведено на рис. 8.

Таким чином, можна зробити висновок, що внесення ініціатору суттєво скорочує тривалість процесу фракційної кристалізації. Загальна тривалість процесу в залежності від кількості введеного ініціатору складає 16–24 години. Оскільки різниця значень виходу та температури плавлення цільових фракцій для зразків з 0,5 % і 1 % внесеного ініціатору незначні, то раціональним є його застосування в кількості 0,5 %, при цьому тривалість процесу кристалізації скорочується у 3,4 рази та складає 20 годин.

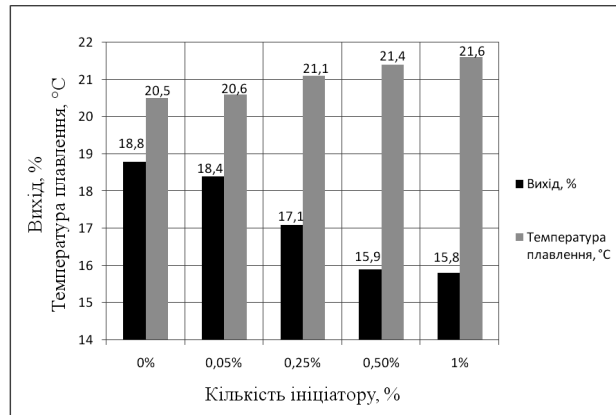


Рис. 8. Вихід (%) та температура плавлення фракцій (°C), отриманих в процесі фракційної кристалізації з різною кількістю ініціатору (%)

6. Висновки

Встановлено, що серед обраних допоміжних речовин етилові ефіри стеаринової кислоти є найкращим ініціатором кристалізації та призводить до прискорення процесу. Раціональна кількість ініціатору для процесу фракційної кристалізації складає 0,5 % до маси олії. При застосуванні зазначеної кількості ініціатору тривалість процесу кристалізації скорочується у 3,4 рази та складає 20 годин проти 68 годин без ініціатору.

Виявлено, що значення оптичної густини рідкої фракції в процесі кристалізації змінюється у більшій мірі і оптична густина більш чутлива до змін складу вихідної сировини та умов кристалізації, в той час як контроль зміни показника заломлення в процесі фракційної кристалізації недостатній.

Література

1. Widlak, N. Crystallization and solidification properties of lipids [Текст] / N. Widlak, R. W. Hartel, S. Narine. – USA: Am. Oil Chemists' Soc. (AOCS), 2001. – 246 p.
2. Рогов, Б. А. Теплофизические свойства жиров, масел и жиродержащих эмульсий в процессах кристаллизации [Текст] / Б. А. Рогов, В. В. Ключкин. – СПб. – ВНИИЖ, 1995. – 82 с.
3. Himawan, C. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization [Текст] / C. Himawan, V. Starov, A. Stapley // Advances in Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 122. – P. 3–33.
4. Metin, S. Crystallization of fats and oils [Текст] / S. Metin, R. W. Hartel, F. Shahidi. – New York: Wiley-Interscience, 2005. – 361 p.
5. Sato, K. Crystallization behavior of fats and lipids—a review [Текст] / K. Sato // J. Chem Eng Science. – 2001. – Vol. 56. – P. 2255–2265.
6. Кислухина О. В. Ферменты в производстве пищи и кормов [Текст] / О. В. Кислухина. – М.: ДеЛи принт, 2002. – 336 с.

7. Wright, A. J. The effect of minor component milk fat crystallization [Текст] / A. J. Wright, A. C. Marangoni // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 2000. – Vol. 77. – No. 5. – P. 463-475
8. Jacobsberg B. Studies in palm oil crystallisation [Текст] / B. Jacobsberg, C. H. Oh // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 1976. – Vol. 53. – P. 609–616.
9. The physical properties of modified palm oil [Текст] / D. A. Okiy, W. B. Wright, K. G. Berger [et al] // Journal of science of food and agriculture. – 1978. – Vol. 29. – P. 625–628.
10. Процессы и аппараты химической технологии [Текст] : [учебник для студентов высших учебных заведений]. В 2 частях. Часть 2 / [Товажнянский Л.Л., Готлинская А.П., Лещенко В.А и др.]; под ред. Л.Л. Товажнянского. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2005. – 523 с. : ил.
11. Dry fractionation and crystallization kinetics of high-oleic high-stearic sunflower oil [Текст] / M. A. Bootello, R. Garces, E. Martinez-Force [et al] // J. Am. Oil Chemists' Soc. – 2011. – Vol. 88. – No. 10. – P. 1511-1519.
12. А. с. 970219 СССР, МПК G 01 N 33/04. Способ контроля фракционирования молочного жира [Текст] / Чернова Е. Г. (СССР). 2960554/28-13 ; заявл. 29.05.80 ; опубл. 30.10.82, Бюл. № 40. 7 с.
13. Куниця, К. Визначення раціональних умов фракційної кристалізації соняшникової олії пальмітинового типу із розплаву [Текст] / К. Куниця, О. Литвиненко, Ф. Гладкий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 4, N. 6(64). - С. 36-43.
14. Laposata, M. Fatty acid ethyl esters: Nonoxidative ethanol metabolites with emerging biological and clinical significance [Текст] / M. Laposata // Lipids. – 1999. – Vol. 34. – No. 1. – P. 281-285.
15. Маргарини. Жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування: ДСТУ 4463:2005. – [Чинний від 2007-01-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2007. – 42 с. – (Національні стандарти України
16. Жогло, Ф. А. Жирсахара (Получение, свойства, применение) [Текст] / Ф. А. Жогло. – М. : Медицина, 1975. – 112 с.
17. Абрамович, А. А. Моноглицериды дистиллированные, свойства и применение в пищевой промышленности [Текст] / А. А. Абрамович, Я. И. Тетельман. – М. : Чезет, 2012. – 165 с.
18. Павлова, И. В. Теоретические и экспериментальные основы развития технологии производства заменителя масла какао: автореф. дис. на соискание наук. степени д-ра техн. наук: спец. 05.18.06 [Текст] / И. В. Павлова; [ГНУ ВНИИЖ Россельхозакадемии]. – СПб, 2000. – 55 с.