

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

Крамаренко Анастасія Олександрівна

УДК 665.37

**ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОЛІПІДІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ**

Спеціальність 05.18.06 - технологія жирів, ефірних масел і  
парфумерно-косметичних продуктів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Харків - 2008

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології жирів Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор Демидов Ігор Миколайович, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, м. Харків, професор кафедри технології жирів

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Мельников Костянтин Олексійович, Дніпропетровський державний аграрний університет, м. Дніпропетровськ, професор кафедри хімії

доктор хімічних наук, професор Манк Валерій Веніамінович, Національний аграрний університет, м. Київ, професор кафедри аналітичної та біоорганічної хімії та якості води

Захист відбудеться «13» листопада 2008 р. о 10 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”.

Автореферат розісланий «10» жовтня 2008 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

Тимченко В.К.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми** Виробництво біологічно активних речовин, що позитивно впливають на технологічний процес виготовлення харчових продуктів та необхідні для нормальної життєдіяльності організму людини є пріоритетним напрямком розвитку харчової промисловості. На сьогоднішній день рослинні фосфатидні концентрати, що виробляються в Україні, через низькі споживчі характеристики, насамперед низький ступень їх очистки, не досить поширено використовуються. В Україні також відсутня індустрія харчових поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі рослинних фосфоліпідів високого ступеня очищення та модифікування.

Ефективне застосування фосфоліпідів можливе тільки з урахуванням комплексу їх функцій, зокрема на поглибленому вивченні антиоксидантного ефекту фосфоліпідів, що вирішує одну з головних задач харчової промисловості – гальмування окиснювального псування олійножирових продуктів.

Таким чином, розробка технології одержання високоякісних фосфоліпідів з вітчизняної сировини, що відповідатимуть світовим вимогам до такого роду продуктів, технології переробки фосфатидних концентратів з метою одержання ефективних ПАР, встановлення нових шляхів використання соняшникових фосфатидних концентратів для гальмування окиснювального псування олій, розробка нових методів контролю вмісту фосфоліпідів у фосфатидних концентратах та оліях є актуальною задачею дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами** Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідною тематикою кафедри технології жирів НТУ «ХП». Здобувач, як відповідальний виконавець, проводив дослідження при виконанні держбюджетних робіт УкрНДІОЖ (м. Харків): «Фундаментальні дослідження у сфері природних і технічних наук у сфері агропромислового комплексу» (план фундаментальних НДР УААН, Д/Р № 0106U004190) та «Теоретичні та експериментальні дослідження кінетики окислення олій та жирів, розробка системи показників оцінки і методів визначення зі створення уніфікованої системи одиниць вимірювання» (план фундаментальних НДР УААН, Д/Р № 0108U002002).

**Мета і задачі дослідження** Метою роботи є розробка технології преробки соняшникового фосфатидного концентрату (ФК). Для реалізації мети поставлені наступні задачі:

- встановити особливості взаємодії соняшникового ФК з пероксидом водню, ізопропиловим і етиловим спиртами та розробити технологію одержання якісних харчових концентрованих фосфоліпідів;

- дослідити здатність соняшникового ФК щодо підвищення гідрофільності шляхом хімічної модифікації та на основі одержаних даних розробити технологію високоефективних ПАР;

- виявити такі фізичні або фізико-хімічні властивості фосфоліпідів, які б дозволили розробити просту методику визначення їх вмісту у оліях та ФК;

- встановити механізм впливу соняшникового ФК на гальмування окиснювального псування рослинних олій;

- виконати комплекс робіт з упровадження розроблених технологій.

**Об'єктом дослідження** є процес одержання та перетворення соняшникового ФК.

**Предметом дослідження** є концентрування, фракціонування, знебарвлення соняшникового ФК, одержання ПАР фосфоліпідної природи, спосіб визначення кількісного вмісту фосфоліпідів, механізм впливу ФК на гальмування окиснювального псування олій.

**Методи дослідження** фізико-хімічні показники ФК, склад продуктів їх хімічної модифікації визначались титрометричними методами; фракційний склад – методом тонкошарової хроматографії; жирнокислотний склад – методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот; утворення нових груп при хімічній модифікації ФК вивчалось методом інфрачервоної спектроскопії; стійкість емульсії – за стандартною методикою; залишковий вміст спиртів – рефрактометричним методом та методом газової хроматографії; кількість азоту – методом Кьельдаля; зміна кольору фосфатидних концентратів – колориметричним методом; кінетика окиснювання визначалася волюметричним методом; для планування експериментів і обробки експериментальних даних застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів MathCad і Microsoft Excel.

**Наукова новизна одержаних результатів:**

- доведено, що соняшниковий ФК є інгібітором процесу окиснення соняшникової олії шляхом обриву ланцюгів – інгібітором 2-го роду. Встановлено значення константи швидкості обриву ланцюгів соняшниковим ФК ( $k_7=10^2\div 10^3$  моль/л·с);

- встановлено, що взаємодія компонентів ФК з гідропероксидами соняшникової олії призводить до зниження швидкості радикалоутворення (швидкості ініціювання ланцюгів окиснення), отже, доведено, що соняшниковий ФК є також інгібітором 3-го роду;

- одержано нові наукові дані щодо технологічних операцій фракціонування та знебарвлення соняшникових ФК, які складають основу технології одержання концентрованих харчових фосфоліпідів;

- доведено, що одержані за розробленою технологією фракції соняшникового ФК також є інгібіторами процесу окиснення соняшникової олії. Встановлені параметри

окиснюваності цих фракцій і виявлено, що одержана кефалінова фракція більш ефективно гальмує окиснення олії порівняно з одержаною лецитиновою фракцією;

- встановлено кількісний зв'язок між концентрацією розчину фосфоліпідів в олії і ступенем зміни кольору при високотемпературному впливі на цей розчин;

- встановлено залежність ступеня зміни кольору фосфоліпідів під впливом підвищеної температури від природи їх фракцій;

- вперше розроблено технологію хімічного модифікування соняшникового ФК з метою одержання ефективних ПАР багатоцільового призначення.

**Практичне значення** одержаних результатів для олійножирової галузі полягає у розробці технології одержання концентрованих харчових фосфоліпідів з поліпшеними якісними показниками (патент України № 29811). Одержані за варіантами цієї технології продукти відповідають світовим вимогам щодо ФК та покривають практично весь асортимент фосфоліпідних продуктів. Запропоновано технологію хімічного модифікування ФК з одержанням якісних ПАР (патент України № 81735). Запропоновано простий спосіб визначення вмісту фосфоліпідів у оліях та ФК, заснований на визначенні оптичної густини сумішей олія-фосфоліпідів (патент України № 30254).

Для практичної реалізації винайдених технологій розроблено нормативну документацію: ТУ 0257-028-22320188-2005 «ДАД-1».

Впровадження розроблених емульгаторів здійснено на ТОВ «Селена» (м. Шебекіно, Росія).

**Особистий внесок здобувача** полягає у постановці науково-дослідних задач та їх реалізації під час виконання дисертаційної роботи. Здобувачем здійснено планування та проведення експериментів щодо: розробки технологій одержання харчових концентрованих фосфоліпідів, встановлення кількісної залежності оптичної густини сумішей олія-фосфоліпідів від вмісту в них фосфоліпідів, розробці технологій вискоефективних ПАР, уточнення механізму впливу фосфоліпідів як антиоксидантів на гальмування окиснювального псування рослинних олій. Приймала ініціативну участь у теоретичному аналізі, розробці нормативної документації, впровадженні технологій у виробництво.

**Апробація результатів дисертації** Основні положення та результати дисертаційної роботи були представлені на: 71, 73 Науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (Київ, 2005, 2008 рр.), XIV, XV та XVI Міжнародній науково-практичній конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2006, 2007 та 2008 рр.), Міжнародній науково-практичній конференції «Молоді вчені у вирішенні

проблем аграрної науки і практики” (м. Львів, 2006), Науково-технічній конференції “Хімія і технологія жирів” (м. Харків, 2005, 2006, 2007 рр.).

**Публікації** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, серед них: 5 статей у фахових виданнях ВАК України та 3 патенти України.

**Структура і обсяг дисертації** Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та 2 додатків. Повний обсяг дисертації 184 сторінки; з них 51 ілюстрація по тексту, 3 ілюстрації на 3 сторінках; 41 таблиця по тексту, 3 таблиці на 1 сторінці; 2 додатків на 22 сторінках, список використаних джерел із 149 найменувань на 16 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість роботи.

**У першому розділі** наведено аналітичний огляд науково-технічної інформації закордонних та вітчизняних авторів з питань складу фосфоліпідів, їх вмісту в олійножирових продуктах, складу фосфоліпідів сучасних сортів насіння соняшнику. Розглянуто способи одержання та застосування фосфоліпідних продуктів. На базі патентних досліджень проведено аналіз тенденцій розвитку ринку фосфоліпідних продуктів, швидкості появи нових технологій одержання ФК. На основі аналізу літературних джерел визначено основні напрямки дисертаційної роботи.

**У другому розділі** наведено методи дослідження, описані експериментальні установки та методики, які були удосконалені та пристосовані здобувачем для визначення фізико-хімічних показників ФК. Також наведено простий метод кількісного визначення вмісту фосфоліпідів у ФК та оліях, розроблений здобувачем, що не має більшості тих недоліків, які притаманні існуючим стандартизованим методам. Цей метод базується на властивості фосфоліпідів змінювати оптичну густину при термообробці (в результаті утворення меланофосфоліпідів) на відміну від оптичної густини олії, що залишається майже постійною. Таким чином можливе визначення вмісту фосфоліпідів шляхом вимірювання оптичної густини їх сумішей з оліями. За результатами вимірювань, проведених за допомогою електрофотокolorиметру був побудований градуйований графік залежності оптичної густини зразків, які піддавали термообробці від вмісту в них фосфоліпідів. Вміст фосфоліпідів визначався за діючими методиками. Зразки фосфоліпідів у олії термостатували за відповідають найменшій погрішності дослідження: при 200 °С (при коливанні температури  $\pm 1$  °С) протягом двох годин при постійному перемішуванні у силіконовій бані. На основі побудованого графіку стає можливим визначення кількісного

вмісту фосфоліпідів у зразках олії або ФК за значеннями оптичної густини зразків, що зазнали термообробки за визначених оптимальних умов. Результати співставлення значень вмісту фосфоліпідів у зразках, одержаних за запропонованим методом згідно з діючими методиками виявили збіжність результатів у межах відносної похибки 5%. Слід зазначити, що оскільки в розробленій методиці визначення фосфоліпідів базується на реакції фосфоліпідів з аміним азотом (на основі літературних даних), то фосфоліпідів, які не мають в своєму складі азотвмістивних груп, наприклад, фосфатиділінозитоли, і деякі інші, враховують не прямо, а лише посередньо, завдяки способу побудови градуйованого графіку. Для зменшення похибки, яка виникає завдяки різному співвідношенню азотвмістивних та фосфоліпідів, що не містять азот, градуйовані графіки потрібно будувати для кожного виду олії (соняшникової, соєвої тощо).

У **третьому розділі** наведено опис розробленої технології одержання фосфоліпідних продуктів підвищеної якості з соняшникових ФК. Харчова промисловість випускає ФК зі вмістом фосфоліпідів 55-57 % (у перерахунку на стеароолеолецитин). У ряді галузей харчової промисловості існує потреба у застосуванні ФК з більш високим вмістом фосфоліпідів, з цією метою ФК потребує знежирення. Класичним агентом, що знежирює ФК є ацетон, але через його токсичність та велику витрату (восьмикратну) було вирішено використовувати ізопропиловий спирт. У літературі визначено оптимальні умови одержання знежирених ФК за допомогою ізопропилового спирту, а саме: температура, тривалість екстракції і кількість спирту.

З метою найбільш ефективного використання екстрагенту для підвищення концентрації фосфоліпідів досліджено вплив масових співвідношень ізопропилового спирту та ФК на різних ступенях екстракції на перехід нейтральних жирів у спирторозчинну фракцію.

На кожному наступному ступені екстракції кількість екстрагованих речовин (нейтрального жиру) зменшується, а вміст у них фосфоліпідів збільшується. Таким чином, при збільшенні числа ступенів екстракції все більша частина фосфоліпідів екстрагується й втрачається з основного ФК. З метою збереження фосфоліпідів у складі ФК, що знежирюється, та з погляду економії спирту доцільно обмежити стадію знежирення одним ступенем екстракції ізопропиловим спиртом. Виявлено, що максимальна кількість речовин екстрагується при співвідношенні ФК: ізопропиловий спирт, 1:2. У такий спосіб вилучається 80% нейтрального жиру та вміст фосфоліпідів у знежиреному ФК становить 73,3%. Вміст фосфоліпідів у спирторозчинній фракції зменшено до 11 % за рахунок додавання 0,1% лимонної кислоти, що підвищило кількість фосфоліпідів у знежиреному ФК до 75%.

В ході досліджень було виявлено, що ізопропиловий спирт вилучає значну кількість вологи з ФК. Тому шляхом обробки ФК (зі вмістом вологи 2,36%) ізопропиловим спиртом впродовж 20 циклів встановили швидкість насичення ізопропилового спирту водою при повторному його використанні та вплив вмісту води в ізопропиловому спирті на ступінь витягу нейтрального жиру. Було доведено, що через 6-8 циклів вміст вологи починає впливати на додатковий перехід фосфоліпідів до спирторозчинної фракції, а, отже, через 6-8 циклів з ізопропилового спирту необхідно видаляти вологу.

Наступна стадія технології передбачає одержання якісних фосфоліпідних продуктів обробкою знежиреного ФК етиловим спиртом. Така стадія необхідна для вилучення залишків ізопропилового спирту, який на відміну від етилового не є харчовим (його вміст у харчових продуктах досить жорстко лімітується). Також етиловий спирт фракціонує фосфоліпідні продукти на фракцію, що переважно містить фосфатиділхолін та фракцію, що містить інші групи фосфоліпідів, і дезодорує фосфоліпідні навіть при співвідношенні 1:1.

Була проведена екстракція знежиреного ФК 96%-м етанолом у відповідності з визначеними в літературі оптимальними режимами (температура – 50-60°C, тривалість екстракції – 20 хв.) у три ступені екстракції при співвідношенні ФК: етиловий спирт від 1:0,5 до 1:3. Кількість екстрагованих етиловим спиртом речовин і вміст у спирторозчинній фракції фосфоліпідів збільшується на кожному наступному ступені екстракції, а також при збільшенні кількості етанолу. Однак найбільш інтенсивне змінення вмісту фосфоліпідів у спирторозчинній фракції відбувається в інтервалі співвідношень ФК: етиловий спирт від 1:0,5 до 1:1. Тому, з погляду економії екстрагенту й одержання максимального ефекту від його використання необхідно обмежитись таким співвідношенням. Після першої стадії екстракції попередньо знежиреного ізопропиловим спиртом ФК етиловим спиртом у заданому співвідношенні та відгонки етанолу, одержали спиртонерозчинну (кефалінову) та спирторозчинну (лецитинову) фракції зі вмістом фосфоліпідів відповідно 84,4% та 33,5%. Продукти є дезодорованими та їх можна рекомендувати до використання як технологічні добавки в харчовій промисловості та як БАДи окремо. Остаточний вміст етилового спирту в спиртонерозчинній фракції – 0,05%, у спирторозчинній фракції – 0,08%. Остаточний вміст ізопропилового спирту – 0,002%. Фракційний, жирнокислотний склад і якісні характеристики одержаних продуктів наведено у дисертації.

Популярними фосфоліпідними продуктами є порошкоподібні ФК. Тому в технології передбачено варіант їхнього одержання. В результаті обробки знежиреного ФК етиловим спиртом-ректифікатом (96%-м) у три ступені екстракції одержуємо ФК зі вмістом фосфоліпідів більше 93% вже при співвідношенні знежирений ФК: етиловий спирт як 1:0,5. При співвідношенні ФК: етиловий спирт як 1:1 кількість фосфоліпідів у кінцевому продукті



становить 97%, що відповідає світовим вимогам до фосфатидних ізолятів і, з точки зору економії розчинника, вважаємо доцільним зупинитися на такому співвідношенні.

При обробці знежиреного ФК етиловим спиртом 96%-м відбувається фракціонування продукту, що у деяких випадках небажано, тому в технології передбачений варіант, що виключає фракціонування та втрату найбільш кошовної фракції фосфоліпідів – фосфатиділхолінів з більш концентрованого фосфоліпідного продукту.

Відомо, що фосфоліпіди вступають у взаємодію з водою з утворенням міжмолекулярних зв'язків, тому наявність в екстрагенті води полегшує перехід у нього фосфоліпідів. Зважаючи на це, з метою зменшення вмісту в спирторозчинній фракції фосфоліпідів доцільно використовувати абсолютований етиловий спирт (зі вмістом води не більше 0,3%).

При екстракції знежиреного ФК абсолютованим етиловим спиртом при співвідношенні 1:1 за один ступень вилучається 4,5% ліпідів зі вмістом фосфоліпідів 8%, тобто практично не відбувається фракціонування ФК. Вміст фосфоліпідів в кінцевому продукті – 77,8%. Фракційний, жирнокислотний склад і якісні характеристики одержаних продуктів наведено у дисертації.

Дані жирнокислотного складу свідчать про те, що вміст ненасичених жирних кислот після обробки ізопропиловим спиртом у ФК дещо зменшується (з 76 до 71,5%), тобто фосфоліпіди, що містять ненасичені жирні кислоти здебільшого екстрагуються ізопропиловим спиртом. Вміст ненасичених жирних кислот у спирторозчинній у 96%-му етиловому спирті фракції більш значний (83,8%) у порівнянні зі спиртонерозчинною (72%). Розчинна в 99,7%-му етиловому спирті фракція містить меншу в порівнянні з розчинною в 96%-му етиловому спирті кількість ненасичених жирних кислот (78,3%), що підтверджує відсутність фракціонування.

Незважаючи на численні технологічні функціональні властивості, галузь застосування вітчизняних ФК обмежується внаслідок їх темного кольору (колірне число звичайно становить 18 мг  $J_2/100\text{ см}^3$ ). Для зменшення забарвленості ФК використовують концентрований пероксид водню. Для встановлення оптимальних умов знебарвлення проведено ряд експериментів з використанням плану повного факторного експерименту (ПФЕ) для трьох факторів. В результаті обробки з'ясувалося, що знебарвлення необхідно проводити при температурі 90 °С, кількості пероксиду водню (у перерахуванні на 100%-й пероксид) – 0,7% і тривалості процесу – 120 хв. При обробці пероксидом водню також відбувається дезодорування ФК.

При обробці ФК концентрованим пероксидом водню через значне підвищення значення пероксидного числа необхідно додавання комплексу ферментів (каталази,

супероксиддисмутази тощо) для розщеплення пероксидних сполук до нормативних значень пероксидного числа.

Стадію знебарвлення та руйнування пероксидних сполук доцільно проводити перед стадією знежирення ізопропиловим спиртом, зважаючи на те, що ізопропиловий спирт витягне вологу, привнесenu з пероксидом водню.

На технологічних стадіях виробництва ФК, що пов'язані з підвищенням температур відбувається негативний процес потемніння ФК. З метою зменшення інтенсивності забарвлення ФК необхідно дослідити механізм цього процесу. Для визначення того, яка з фракцій відповідає за потемніння більшою мірою (по якому з механізмів переважно відбувається накопичення меланофосфоліпідів – за механізмом взаємодії гідропероксидів з аміногрупами фосфатиділетаноламіну з утворенням іміну або завдяки адольному ущільненню фосфатиділхоліну) була досліджена зміна оптичної густини різних фракцій фосфоліпідів при їх нагріванні. Виділені зі знежиреного соняшникового ФК фракції піддавались термообробці в сумішах з рафінованою олією. Як виявилось в результаті досліджень найбільшій зміні оптичної густини піддається фракція фосфатиділхолінів. Відомо, що вміст сахарів в фосфоліпідах також призводить до їх потемніння, тому вважали за необхідне визначити їх вміст у кожній з фракцій. Не було виявлено кореляції між вмістом сахарів в фосфоліпідних фракціях та зміною оптичної густини останніх.

Таким чином зміна кольору ФК при їх термообробці відбувається переважно завдяки впливу фракції фосфатиділхолінів.

Стадія сушіння гідратаційного осаду є найбільш енерговитратною та тривалою операцією при одержанні ФК. Якісні показники кінцевого продукту суттєво погіршуються саме на цій стадії. Тому, з метою одержання на цій стадії фосфоліпідного продукту з низьким вмістом води та олії був досліджений вплив різних факторів на додаткове вилучення фосфоліпідів з гідратаційного осаду. Методом планування експерименту встановлено, що додавання води при співвідношенні вода: гідратаційний осад, 1:1 та лимонної кислоти в кількості 7% при температурі процесу – 60-70 °С призводить до розшарування гідратаційного осаду з одержанням наступних продуктів: фосфоліпідної фази зі вмістом фосфоліпідів 75% (у перерахунку на стеаролеолецитин), води – 40% та водної фази зі вмістом води – 94%, олії – 8%, фосфоліпідів в олії – 11%. Економічна доцільність розробленої технології доводиться економією електроенергії на випарювання меншої кількості води та зменшенням витрати олії (частина її повертається на стадію гідратації). В результаті отримуємо концентрований фосфоліпідний продукт, одержаний без використання розчинників.

**Четвертий розділ** присвячено розробці технології одержання ефективних ПАР на основі ФК шляхом підвищення гідрофільності ФК.

З цією метою соняшниковий ФК окиснювали при підвищених температурах у присутності ініціатора окиснення – пероксиду бензоїла. З застосуванням плану ПФЕ було встановлено залежність (у виді регресійного рівняння) між стійкістю емульсій, виготовлених при застосуванні окисненого емульгатору та умовами його одержання: часом, температурою процесу окиснення, кількістю ініціатору. Були визначені оптимальні параметри процесу: температура окиснення – 90°C, кількість пероксиду бензоїлу – 0,004%, тривалість окиснення – 4 години. Ефективність одержаного емульгатору стосовно утворення стійких емульсій перевірялась в порівнянні з соняшниковим ФК. Виявилось, що емульсії з окисненим ФК в заданих умовах показують 100%-ну стійкість, а з неокисненим – лише 86%-ну.

У цих та наступних дослідах готували модельні емульсії наступного складу: олія – 66%, вода – 30%, кількість емульгатору – 3%.

Для виявлення того, чи саме фосфоліпіди є емульгаторами в окисненому продукті, проводилося окиснення за описаних вище умов окремо олії, вилученої з ФК. Окиснена олія не виявила емульгуючої активності й при тому ж складі емульсії показала 100%-е розшарування.

Пероксид водню, на відміну від пероксиду бензоїлу є розповсюдженим і дешевим реагентом, а продукти його руйнування є нешкідливими для людини, тому була проведена серія експериментів по окисненню ФК в присутності пероксиду водню. Були визначені оптимальні параметри одержання емульгаторів за цією технологією: тривалість окиснення – 3 години, кількість пероксиду водню 33%-го – 3%. Модельні емульсії з розробленим емульгатором в кількості 4% показали 100%-ву стійкість.

З метою одержання ще більш ефективних емульгаторів на основі ФК було почато інші пошуки способів підвищення його поверхнево-активних властивостей.

ФК містить у своєму складі сполуки з карбоксильними групами. Відомо, що лужноземельні солі жирних кислот є досить сильними емульгаторами другого роду. Тому емульгуюча активність окиснених ФК (містять більше карбоксильних груп порівняно зі соняшниковим ФК) була підвищена шляхом їхньої обробки карбонатом кальцію в кількості, еквівалентній вмісту вільних жирних кислот у зразках. Модельні емульсії з вдвічі зменшеною кількістю емульгатору (2%) показали 100%-ву стійкість.

Була доведена ефективність розроблених ПАР при утворенні зворотних емульсій. Маргарини, виготовлені з використанням окисненого пероксидом водню ФК, кальцієвих мил окисненого ФК та емульгатору на основі моно- і діацилгліцеринів фірми «Danisco», що

зараз застосовується в промисловості, виявились однаковими за всіма показниками та відповідали умовам діючої нормативної документації.

ФК нехарчового призначення (наприклад кормові) доцільно за умови розробки технології посилення їх поверхнево-активних властивостей використовувати в технічних цілях. Однією з привабливих галузей технічного застосування є заміна органорозчинних лакофарбових матеріалів водомісткими за допомогою використання модифікованих ФК як ефективних емульгаторів. Така заміна призведе як до зменшення собівартості продукції, так і до підвищення безпеки й екологічності виробництва лаків або фарб.

Ще один метод модифікування ФК полягає у взаємодії ефірів жирних кислот окисненого ФК з гідросульфідом натрію з утворенням алкілсульфонатів, які виявляють досить сильні поверхнево-активні властивості. Для визначення оптимальних умов одержання сульфітованого емульгатору були виконанні експерименти з використанням планів ПФЕ. Аналіз рівнянь регресії виявив, що сульфитування необхідно проводити впродовж 2 годин при кількості бісульфіту натрію – 1%, пероксиду бензоїлу – 0,004%. Розроблений емульгатор виявився більш ефективним порівняно з окисненим, для одержання 100%-во стійких модельних емульсій його вміст можна було зменшити до 1%. Модельні емульсії з використанням імпортного емульгатору «Телаз-15» за тих самих умов показали 30%-ве розшарування. Емалі, виготовлені на основі сульфітованого емульгатору виявились кращими за більшістю показників (умовна в'язкість, масова частка нелетких речовин, укривістість, стійкість покриття до статичного впливу 0,5%-го р-ну мийного засобу тощо) порівняно з емалями, одержаними з використанням «Телазу-15». Таким чином розроблений емульгатор можна рекомендувати для застосування у водомістких лакофарбових системах.

Одержані за запропонованими технологіями окиснений та сульфітований ФК були запропоновані як змощувачі у виробництві асфальтобетону (відповідно «ДАД-1» та «ДАД-2»). Лабораторні дослідження дають змогу зробити висновок, що застосування домішок суттєво підвищує якість бітумів та асфальтобетонних сумішей практично за всіма показниками: підвищується щільність асфальтобетону на 10-20%, коефіцієнт водостійкості на 5-7%, тривала водостійкість на 15-20%, термін експлуатації покриття, що дає змогу скоротити витрату бітуму на 5-10%, поліпшити укладність асфальтобетонної суміші тощо.

Відомо, що аміносполуки, одержані на основі ліпідів є сильними емульгаторами. Окиснений ФК, який обробили водним розчином аміаку, виявив найбільш сильну з розроблених ПАР емульгуючу дію. Модельні емульсії зі вмістом розробленого емульгатору – 0,5% не дали розшарування, модельна емульсія з 0,5% емульгатору «Телаз-15» показала 100%-ну розшаровуваність.

Методом мікроскопіювання емульсій доведено, що азотпохідні ФК, на відміну від соняшникового ФК та окисненого ФК створюють емульсію змішаного типу.

Одержані модифіковані ФК за зростанням їх емульгуючої активності, що перевищує емульгуючу активність соняшникового ФК, можна розмістити у наступний ряд: окиснений ФК, кальцієві солі окисненого ФК, окиснений сульфатований ФК, азотпохідні окисненого ФК.

Показники та ІЧ-спектри одержаних емульгаторів, що характеризують напрям хімічної модифікації ФК наведено в дисертації.

**В п'ятому розділі** досліджено механізм впливу соняшникових ФК на гальмування окиснювального псування олій та параметри цього процесу.

З метою визначення параметра «окиснюваність» фосфоліпідних продуктів були досліджені 97%, 55%-ні соняшникові ФК і олія зі вмістом фосфоліпідів 5,6%. Продукти окиснювали в ксилолі з різним концентраціями ініціатору окиснення – АІБН волюметричним методом. При цьому одержували залежність кількості поглиненого кисню від часу. По початковим ділянкам кривих поглинання кисню визначали початкову швидкість окиснювання. Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання для всіх зразків є прямолінійною. Це свідчить про те, що ФК є інгібітором процесу окиснення олій, а саме інгібітором 2-го роду (обриває ланцюги за реакцією з пероксидними радикалами).

Довжина ланцюгів – величина  $V/V_i$  для соняшnikової олії становить 30-300 безрозмірних одиниць (б.о.). Для олії, виділеної з ФК, зі вмістом фосфоліпідів 5,6% ця величина становить 0,7 б.о., тобто менша на два порядки. Для ФК зі вмістом фосфоліпідів – 99,8 % – 0,1 б.о., тобто процес припиняє бути ланцюговим. Одержано значення ефективної константи гальмування окиснення  $k_7$  для соняшникового ФК, що становить величину порядку  $10^2 \div 10^3$  моль/л·с. Ця величина дає змогу порівнювати різні інгібітори між собою за силою їх впливу.

Був встановлений вплив соняшникових ФК на змінення швидкості самоініціювання окиснення олії. Для цього методом змішаного ініціювання досліджувалась кінетика окиснення олії, звільненою від інгібіторів та цієї ж олії в присутності 0,5, 1, 2% знежиреного ФК. Початкова кількість гідропероксидів у всіх зразках була приблизно однаковою та дорівнювала значенню пероксидного числа 8 ммоль/2О/кг. Досліджувались кінетика поглинання кисню за різних концентраціях АІБН. По одержаним значенням визначалась швидкість окиснення та будувались графіки залежності швидкості окиснення від швидкості ініціювання для всіх зразків.

Було встановлено, що швидкість самоініціювання окиснення соняшникової олії зменшується в присутності ФК та продовжує зменшуватися при підвищенні концентрації ФК. Швидкість самоініціювання окиснення становить: для олії, звільненої від інгібіторів -  $4 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, для олії зі вмістом фосфоліпідів 0,5% -  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, для олії зі вмістом фосфоліпідів 1% -  $7 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с, для олії зі вмістом фосфоліпідів 2% -  $2 \cdot 10^{-8}$  моль/л·с.

Таким чином доведено, що соняшковий ФК зменшує швидкість радикалоутворення, тобто є інгібітором 3-го роду (зменшує вихід радикалів в об'єм) та доведено, що навіть в концентраційних межах 0,5-2% ФК виявляє антиоксидантні властивості як інгібітор 2-го роду (про це свідчить прямолінійний характер залежності швидкості окиснення від швидкості ініціювання).

Також встановлено, що одержані за розробленою технологією фракціоновані фосфоліпідні продукти проявляють різний антиоксидантний ефект. Визначені значення параметру окиснюваності для них: для лецитинової фракції – 0,5 б.о., для кефалінової – 0,3 б.о.

## **ВИСНОВКИ**

Дисертаційна робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі розробки технології переробки соняшкових ФК з метою одержання якісних концентрованих фосфоліпідів та їх похідних багатофункціонального призначення. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Розроблено технологію одержання високоякісних концентрованих фосфоліпідів, яка базується на знежиренні соняшкового ФК ізопропиловим спиртом, фракціонуванні знежиреного фосфоліпідного продукту етиловим спиртом, знебарвленні та дезодоруванні концентрованим пероксидом водню. В результаті розробки технології встановлено наступне:

- співвідношення ФК: ізопропиловий спирт як 1:2 при додаванні 0,1% лимонної кислоти є достатнім для одержання знежиреного фосфоліпідного продукту зі вмістом фосфоліпідів 75%, що далі фракціонується етиловим спиртом;

- при співвідношенні знежирений ФК: етиловий спирт-ректифікат як 1:1 можна одержати лецитинову та кефалінову фракції зі вмістом фосфоліпідів 35,5 та 85% відповідно;

- обробка абсолютним етиловим спиртом ФК виключає його фракціонування та при їх співвідношенні як 1:1 можна одержати концентрований дезодорований фосфоліпідний продукт зі вмістом фосфоліпідів 78%;

- знебарвлення соняшкового ФК до значення колірного числа 4-6 мг  $J_2/100 \text{ см}^3$  можливо обробкою його концентрованим пероксидом водню (1% від маси) при температурі

90°C впродовж 120 хв. з наступним руйнуванням пероксидних сполук, що утворились, комплексом ферментів. При цьому відбувається дезодорування ФК.

Сполучення цих технологічних стадій призводить до економії розчинників, енергоресурсів, зменшення ступенів екстракції, скорочення часу тощо порівняно з відомими технологіями.

2. Встановлена можливість концентрування фосфоліпідів без застосування розчинників. Визначено, що при обробці гідратаційного осаду підкисленою (7% лимонної кислоти) водою (співвідношення гідратаційний осад: вода, 1:1) при температурі 60-70°C призводить до розшарування останнього на водну та фосфоліпідну фази з одержанням фосфоліпідного продукту зі вмістом фосфоліпідів - 75%. Застосування такої технології призводить до економії енергоресурсів внаслідок упарювання меншої кількості води та повернення частини олії на стадію гідратації.

4. Розроблено технологію хімічного модифікування соняшникового ФК, що дозволяє одержувати ефективні ПАР багатофункціонального призначення шляхом:

- а) окиснення соняшникового ФК;
- б) взаємодією окисненого ФК з гідроксидом кальцію;
- в) взаємодією окисненого ФК з бісульфітом калію;
- г) взаємодією окисненого ФК з аміаком.

5. Ефективність одержаних ПАР як емульгаторів підвищується в ряду: окиснений ФК → кальцієві солі окисненого ФК → окиснений сульфітований ФК → амінопохідні окисненого ФК. Кількісне співвідношення такої ефективності: 1:2:4:8 відповідно.

6. Запропоновано простий спосіб визначення вмісту фосфоліпідів у оліях та ФК, що заснований на встановленому кількісному зв'язку між концентрацією фосфоліпідів і ступенем зміни кольору при високотемпературному впливі на їх суміші з олією. Спосіб відрізняється від існуючих відсутністю пробопідготовки, не потребує витрати реактивів, застосування спеціального устаткування, кваліфікованої підготовки виконавця тощо.

7. Встановлено, що соняшниковий ФК є інгібітором 2-го роду (взаємодіє з пероксидними радикалами), а також зменшує швидкість радикалоутворення, тобто є інгібітором 3-го роду.

8. Визначені кінетичні параметри гальмування процесу окиснення соняшnikової олії ФК, а саме: фактор «окиснюваності», що для 97%-го ФК становить 0,1 б.о., ефективна константа швидкості обриву ланцюгів цієї реакції, що становить значення  $k_7=10^2 \div 10^3$  моль/л·с.

9. Результати роботи впроваджено на ТОВ «Селена» (м. Шебекіно, Росія).

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Крамаренко А.О. Одержання емульгаторів для потреб лакофарбової промисловості на основі фосфоліпідів олій / А.О. Крамаренко, І.М. Демидов // Науковий вісник Львівської національної академії ветеринарної медицини імені С.З. Ґжицького. – 2007. – Т. 9, № 2 (33), Ч. 2. – С. 124 – 128.

Здобувачем розроблено технологію підвищення емульгуючих властивостей ФК, встановлено ефективні параметри цього процесу.

2. Крамаренко А.А. Направления применения фосфолипидных продуктов в зависимости от их технологических функций / А.А. Крамаренко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2007. – № 27. – С. 78 – 83.

Здобувачем розглянуто тенденції використання фосфоліпідних продуктів у харчовій та інших галузях промисловості, зроблено висновок щодо вимог до нових фосфоліпідних продуктів.

3. Крамаренко А.А. Фосфолипиды как ингибиторы окисления масел / А.А. Крамаренко, И.Н. Демидов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2008. – № 3. – С. 66 – 71.

Здобувачем підтверджено факт антиоксидантного впливу ФК на гальмування окиснювального псування олій. Встановлено значення параметрів окиснюваності для фосфоліпідних продуктів з різним вмістом фосфоліпідів.

4. Крамаренко А.А. Способы получения фосфолипидных продуктов / А.А. Крамаренко, И.Н. Демидов // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. - № 2. – С. 58 – 62.

Здобувачем проведено аналіз існуючих способів одержання фосфоліпідних продуктів. Висновки стосуються виявлення найбільш перспективних підходів к одержанню якісних фосфоліпідних продуктів.

5. Крамаренко А.О. Деякі особливості визначення якісних показників фосфатидних концентратів / А.О. Крамаренко, І.Г. Радзієвська // Харчова промисловість. – 2008, – № 6. – С. 25 – 27.

Здобувачем вирішено ряд проблем визначення якісних показників ФК. Сформульовано рекомендації щодо вдосконалення існуючих методів аналізу фосфоліпідних продуктів.



6. Крамаренко А. О путях квалифицированного использования фосфатидного концентрата / А. Крамаренко, И. Демидов // Олійно-жировий комплекс. – 2005. – № 4 (11). – С. 38 – 40.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та розроблено технологію одержання знежирених фракціонованих фосфоліпідних продуктів.

7. Пат. 29811 Україна МПК<sup>8</sup> С 07 F 9/10. Спосіб одержання знежиреного фракціонованого фосфоліпідного продукту / Демидов І.М., Крамаренко А.О.; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № u200711367; заявл. 15.10.2007; опубл. 25.01.2008; Бюл. № 2.

Здобувачем проведено порівняльний аналіз розробленої технології та існуючих аналогів.

8. Пат. 81735 Україна МПК<sup>8</sup> G 01 N 33/03. Експрес-метод визначення кількісного вмісту фосфоліпідів у негідратованих оліях та фосфатидних концентратах / Демидов І.М., Крамаренко А.О.; заявник і патентовласник Український наук.-дослід. ін-т олій та жирів УААН. – № a200700973; заявл. 30.01.2007; опубл. 25.01.2008; Бюл. № 2.

Здобувачем систематизовано результати дослідження щодо розробки нового простого методу кількісного визначення фосфоліпідів.

9. Пат. 30254 Україна МПК<sup>8</sup> B01F 17/00. Процес одержання диспергатора пігментів для органорозчинних лакофарбових матеріалів на основі фосфоліпідів олій / Демидов І.М., Крамаренко А.О., Гуріна Г.І.; заявник і патентовласник Демидов І.М., Крамаренко А.О., Гуріна Г.І. – № u200706943; заявл. 20.06.2007; опубл. 25.02.2008; Бюл. № 3.

Здобувачем одержано експериментальні дані щодо ефективності впливу модифікованих ФК як емульгаторів у виробництві органорозчинних лакофарбових матеріалів.

## АНОТАЦІЯ

Крамаренко А.О. Технологія переробки фосфоліпідів соняшникової олії - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.18.06 - технологія жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів. - Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут ” Міністерства освіти і науки України, Харків, 2008.

Дисертацію присвячено розробці науково обґрунтованої технології фосфоліпідних продуктів.

Розроблено технологію одержання якісних харчових фосфоліпідів з соняшникового ФК. Варіанти технології дозволяють одержувати ряд фосфоліпідних продуктів, що покривають практично весь асортимент ФК (концентровані фосфоліпіди, фракціоновані, фосфоліпідні ізоляти). Аналіз фізико-хімічних, органолептичних показників, фракційного складу свідчить про те, що одержані фосфоліпіди відповідають світовим вимогам щодо такого роду речовин.

Запропоновано ряд технологій хімічного модифікування соняшникового ФК з метою одержання ефективних ПАР. Були одержані емульгаторі підвищеної в порівнянні з ФК емульгуючої активності.

Розроблено простий метод кількісного визначення вмісту фосфоліпідів у ФК та оліях, що не має більшості недоліків, притаманних діючим методикам. Спосіб заснований на фіксуванні зміни кольору (оптичної густини) фосфоліпідів при їх термообробці на відміну від оптичної густини олій, в яких вони знаходяться.

Досліджена кінетика окиснення соняшникових ФК та олій в їх присутності. Підтверджена точка зору про прояв антиоксидантних властивостей ФК щодо гальмування окиснювального псування олії.

Одержано значення ефективних констант окиснення та гальмування окиснення для соняшникового ФК та олії в його присутності. Доведено, що ФК є інгібітором і 2-го і 3-го роду.

Впроваджено технологію ефективних емульгаторів модифікуванням ФК.

Ключові слова: фосфоліпіди соняшnikової олії, концентрування, фракціонування, знебарвлення, вміст фосфоліпідів, соняшниковий фосфатидний концентрат, технологія високоефективних емульгаторів, гальмування окиснювального псування.

## АННОТАЦИЯ

Крамаренко А.А. Технология переработки фосфолипидов подсолнечного масла - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.18.06 - технология жиров, эфирных масел и парфюмерно-косметических продуктов. - Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт" Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2008.

Диссертация посвящена разработке научно обоснованной технологии переработки фосфатидного концентрата подсолнечного масла.

Разработана технология получения пищевых фосфолипидов высокого качества из подсолнечного фосфатидного концентрата. Варианты технологии позволяют получать ряд фосфолипидных продуктов, которые покрывают практически весь ассортимент фосфатидных концентратов (концентрированные фосфолипиды, фракционированные, фосфолипидные изоляты). Анализ физико-химических, органолептических показателей, фракционного состава свидетельствует о том, что полученные фосфолипидные продукты отвечают мировым требованиям к такого рода продуктам.

Разработана технология получения концентрированного фосфолипидного продукта из гидратационного осадка подсолнечного масла без использования растворителей.

Предложено ряд технологий химической модификации подсолнечных фосфатидных концентратов с целью повышения их гидрофильности. Получены следующие поверхностно-активные вещества повышенной в сравнении с фосфатидным концентратом эмульгирующей активности, которые по увеличению эффективности эмульгирующего действия можно выстроить в ряд: окисленный фосфатидный концентрат, кальциевые соли окисленного фосфатидного концентрата, сульфитированный окисленный фосфатидный концентрат и азотпроизводные окисленного фосфатидного концентрата. Количественное соотношение такой эффективности: 1:2:4:8 соответственно.

Разработан простой метод количественного определения содержания фосфолипидов в фосфатидных концентратах и маслах, который не обладает большинством из недостатков стандартизированных методов. Способ основан на фиксировании изменения цвета (оптической плотности) фосфолипидов при их термообработке в отличие от оптической плотности ацилглицеринов, в которых они находятся.

Исследован механизм торможения фосфатидным концентратом подсолнечного масла окислительной порчи масел. Доказано, что фосфатидный концентрат является ингибитором 2-го рода, т.к. взаимодействует с пероксидными радикалами даже в концентрационных пределах 0,5-2%. Получено значение эффективной константы обрыва цепей этой реакции для фосфатидного концентрата –  $k_7=10^2 \div 10^3$  моль/л·с.

Доказано, что фосфатидный концентрат уменьшает скорость радикалообразования при окислении масел (уменьшает выход пероксидов в объем), т.е. является ингибитором 3-го рода.

Целесообразность применения вышеперечисленных технологий подтверждена промышленными испытаниями.

Ключевые слова: фосфолипиды подсолнечного масла, концентрирование, фракционирование, осветление, содержание фосфолипидов, подсолнечный фосфатидный

концентрат, технология высокоэффективных эмульгаторов, торможение окислительной порчи.

## ABSTRACT

Kramarenko A.A. Technology of phospholipids oil processing. - Manuscript.

Thesis for a candidate's degree of technical sciences by specialty 05.18.06- technology of fats, essential oils and perfume-cosmetic products.- National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute" of Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkov, 2007.

The thesis is devoted to development of phospholipids scientific grounded technology.

The receipt technology of good quality food phospholipids from sunflower phosphatidic concentrate is developed. Different technology variants allow producing a number of phospholipids products that cover almost all the assortment of phosphatidic concentrates (concentrate fractional phospholipids, phospholipidic isolates). Physic-chemic organoleptic products analysis and fractional structure analysis show that given phospholipids correspond to world requirements to such substances.

The technology of chemical sunflower phosphatidic concentrates modification is developed. This technology allows to produce high-efficiency emulsifier.

Simple method of phospholipids content determination in phosphatidic concentrates is developed. This method is free from the most of such methods shortcomings. The method is based on phospholipids color change fixation (optical density) contrast to oil optical density during thermal processing.

Sunflower phosphatidic concentrates and oils oxidation kinetics in presence of phospholipids is studied. Phosphatidic concentrates antioxidant behavior during sunflower oil oxidation is confirmed.

Sunflower phosphatidic concentrate and oil oxidant effectiveness and oxidant deceleration constants value are calculated. It's proven that phosphatidic concentrate is inhibitor of 2 and 3 type.

Effective emulsifier reception technology is implanted

Key words: sunflower oil phospholipids, concentration, fractionating, decolouration, phospholipids content, sunflower phosphatidic concentrate, emulsifier reception technology, oxidation spoilage deceleration.

Відповідальний за випуск д-р техн. наук, проф. Данилова Л.А.

Підп. до друку 20.04.07. Формат 60x90/16.

Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. – друк. арк.0,9.

Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

---

Надруковано у ФОП Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, Харків, вул. Гуданова, 4/10

---