

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Сокол Ганна Ігорівна



УДК 664.3

**ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕЕТЕРИФІКАЦІЇ ЖИРІВ З ОДЕРЖАННЯМ ХАРЧОВИХ
ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

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

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння 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 і продуктів бродіння

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Осейко Микола Іванович,
Національний університет харчових технологій, м. Київ, професор кафедри технології м'яса, м'ясних та олієжирових продуктів

кандидат технічних наук, доцент
Безденєжних Лілія Андріївна,
Кременчуцький державний університет ім. М. Остроградського, доцент кафедри екології

Захист відбудеться 27 січня 2011 р. о 10⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д64.050.05 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 розіслано 23 грудня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 64.050.05



Тимченко В.К.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Серед пріоритетних напрямків наукових досліджень в олійно-жировій галузі України є проблема створення перспективних технологій одержання харчових поверхнево-активних речовин вітчизняного виробництва.

Виробництво харчових ПАР досить поширене у світі та займає значний обсяг серед продукції харчової промисловості у зв'язку з їхнім широким використанням. В Україні на сьогодні не існує підприємств, що виготовляють даний продукт самостійно. Усі українські підприємства олійно-жирової та інших галузей харчової промисловості мають закупляти харчові ПАР у закордонних виробників за високу ціну. Одним із вірогідних способів одержання поверхнево-активних речовин є переетерифікація олій та жирів. Процес переетерифікації є достатньо простим в апаратурному оформленні та за технологічною реалізацією. Дуже важливою є та обставина, що багато заводів олійно-жирової промисловості України засвоїли цю технологію, як у хімічному, так й у ферментативному варіанті проведення процесу. Тому дослідження, які спрямовані на розробку технології перспективних харчових ПАР із використання процесу переетерифікації, більш дешевих за існуючі, є актуальними. Таким чином, дисертаційна робота спрямована на вирішення конкретної науково-практичної задачі – розробці технології харчових поверхнево-активних речовин із застосуванням процесу переетерифікації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами Дисертаційна робота пов'язана з науково-дослідною тематикою кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» щодо створення перспективних технологій одержання харчових поверхнево-активних речовин. Здобувач виконувала дослідження в рамках науково-дослідного госпдоговору «Изучить влияние жирнокислотного состава и условий переэтерификации сырьевых компонентов жиров, а также условий дальнейшей их переработки на качественные показатели маргариновой продукции» (ЗАТ «Вінницький ОЖК»).

Мета і задачі дослідження Метою дисертаційної роботи є розробка науково обґрунтованої технології одержання харчових поверхнево-активних речовин з використанням харчових жирів та кислот.

Для досягнення поставленої мети сформульовано наступні задачі:

- дослідити умови одержання моноацилгліцеролів шляхом етанолізу харчових жирів;
- вивчити кінетику утворення та визначити раціональні умови одержання складних естерів харчових кислот та етилового спирту;
- вивчити кінетику утворення та визначити раціональні умови одержання продуктів переетерифікації складних естерів харчових кислот і етилового спирту та харчових триацилгліцеролів;

- виявити можливість зниження міжфазного натягу в системі «вода-олія» із застосуванням одержаних ПАР;
- розробити технологію одержання перспективних харчових поверхнево-активних речовин на основі процесу переетерифікації;
- дати економічну оцінку доцільності розробленої технології.

Об'єкт дослідження – технологічний процес одержання поверхнево-активних речовин з використанням харчових жирів та кислот.

Предмет дослідження – методи етанолізу, переетерифікації та етерифікації, технологічні властивості продуктів етанолізу жирів та продуктів переетерифікації складних естерів харчових кислот і етилового спирту та харчових триацилгліцеролів.

Методи дослідження – поверхнево-активні властивості продуктів етанолізу жирів та продуктів переетерифікації складних естерів харчових кислот і етилового спирту та харчових триацилгліцеролів оцінено шляхом заміру міжфазного натягу сталагмометричним методом; функціональний склад одержаних продуктів – методами ІЧ-спектроскопії та методами об'ємного аналізу; фракційний склад ліпідів одержаних систем – методом тонкошарової хроматографії; жирнокислотний склад ліпідів – методом газорідинної хроматографії метилових естерів; емульгуючу здатність, органолептичну оцінку продуктів проведено за стандартними методиками; математичне планування експерименту, статистичну обробку і кореляційний аналіз результатів досліджень виконано з використанням програмних продуктів MathCad і Microsoft Excel.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше доведено, що реакційна суміш, одержана шляхом етанолізу жирів, є ефективним емульгатором за рахунок вмісту неповних ацилгліцеролів;
- визначено умови процесу етанолізу, що забезпечують утворення моноацилгліцеролів не менше 35 %;
- доведено, що застосування кислотних каталізаторів під час етанолізу жирів забезпечує більший вихід моноацилгліцеролів (35 %), ніж лужних каталізаторів (12-17 %);
- вперше доведено можливість одержання неповних ефірів гліцеролу жирних та поліфункціональних органічних кислот (лимонної та молочної) з використанням процесу етерифікації низькомолекулярних кислот етиловим спиртом та наступною переетерифікацією харчових жирів;
- визначено умови процесу переетерифікації харчових жирів естерами поліфункціональних органічних кислот, що забезпечують максимальні емульгуючі властивості одержаного продукту процесу;
- одержано нові наукові дані стосовно міжфазного натягу у системі «вода-олія» із додаванням нових жиророзчинних емульгаторів;

– вперше доведено можливість одержання стійких емульсій як прямого (майонез), так і зворотного (маргарин) типів з застосуванням нових харчових ПАР, одержаних за запропонованими технологіями.

Практичне значення одержаних результатів для олійножирової галузі полягає у розробці технологій нових емульгаторів шляхом етанолізу харчових жирів та шляхом етерифікації низькомолекулярних кислот етиловим спиртом та наступною переетерифікацією харчових жирів. Розроблені технології не передбачають розподілу реакційної суміші на окремі компоненти, що суттєво знижує собівартість одержання харчових ПАР (більше, ніж у 6 разів).

В лабораторних та дослідно-промислових умовах (на ЗАТ «Запорізький ОЖК») перевірено властивості одержаних харчових ПАР та доведено можливість їхнього застосування як емульгатору у виробництві маргарину та соусів типа майонезу. Для практичної реалізації винайдених технологій розроблено проект ТУ на маргарини із застосуванням нових емульгаторів.

Запропоновані у роботі технології відкривають шлях для одержання великої кількості харчових ПАР методом варіювання умов процесів та реагентів. Цей шлях забезпечить зниження собівартості харчових ПАР у порівнянні з тими, що надходять з закордону.

Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП» під час викладання дисциплін «Технологія галузі» і «Технологія переробки жирів», в курсовому та дипломному проектуванні, а також науково-дослідній роботі студентів за спеціальністю 7.091705 – «Технологія жирів і жирозамінників».

Особистий внесок здобувача Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи, що виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Серед них: планування і проведення експериментів з одержання харчових поверхнево-активних речовин методом етанолізу та переетерифікації, дослідження поверхневих властивостей одержаних продуктів, дослідження можливості їхнього використання у якості емульгатору в технології маргарину та майонезу, обробка та узагальнення результатів. Постановку мети і задач досліджень, обґрунтування і аналіз одержаних результатів виконано здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації Основні положення та результати дисертаційної роботи представлені на: XV, XVI, XVII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2007, 2008, 2009 р.р.); Науково-технічній конференції «Хімія і технологія жирів» (м. Харків, 2006, 2007 р.р.); 1-шій Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія и технология жиров», 2-гій Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли» (м. Алушта, 2008, 2009 р.р.); 75-тій Науковій конференції молодих учених, аспірантів і

студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (м. Київ, 2009 р.); V Міжнародній науково-практичній конференції «Харчові технології – 2009» (м. Одеса, 2009).

Публікації За результатами дисертаційної роботи опубліковано 8 наукових праць, серед них 5 статей у провідних наукових фахових виданнях ВАК України.

Структура і обсяг дисертації Дисертація складається із вступу, 5 розділів, висновків та 5 додатків. Повний обсяг дисертації 152 сторінки; з них 44 рисунка по тексту, 6 рисунків на 4 сторінках; 24 таблиці по тексту, 1 таблиця на 1 сторінці; 5 додатків на 22 сторінках, список використаних джерел із 142 найменувань на 12 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У першому розділі «Огляд літератури і вибір напрямків досліджень» наведено аналітичний огляд науково-технічної інформації з фізико-хімічних основ проблеми створення харчових поверхнево-активних речовин та харчових емульсій. На основі аналізу літературних джерел визначено основні напрямки досліджень дисертаційної роботи.

У другому розділі «Об'єкти, матеріали і методи дослідження» наведено загальний план робіт з отримання продуктів на основі жирових емульсій, перелік речовин, що використовувалися у роботі, методи дослідження основної сировини, модельних емульсій і одержаних продуктів.

Жирнокислотний склад жирів встановлювався методом газорідинної хроматографії метилових естерів, фракційний склад – методом тонкошарової хроматографії, склад етилових естерів харчових кислот вивчався методом інфрачервоної спектроскопії. Дослідження фізико-хімічних показників одержаних харчових ПАР виконано згідно з ДСТУ 4350:2004 та ДСТУ 4604:2006, для визначення емульгуючих властивостей продуктів використовували стандартні методи, рекомендовані ВНДІЖ. Для планування експериментів і обробки даних застосовували математичні методи з використанням програмних пакетів MathCad і Microsoft Excel.

У третьому розділі «Розробка технології харчових ПАР із використанням процесу етанолізу» наведено результати досліджень щодо наукового обґрунтування і розробки технології харчових ПАР із використанням процесу етанолізу. У якості сировини використовувались пальмовий стеарин, соняшникова олія, пальмова олія, абсолютований етиловий спирт, алкілбензолсульфо кислота, оксид кальцію та гідроксид калію у якості каталізатору. Процес етанолізу пальмового стеарину з абсолютованим етиловим спиртом спочатку був проведений за планом експерименту (табл.

1). Компоненти бралися у молярному співвідношенні 1:3 та 1:7 (x_1), варіювався час проведення процесу (x_2). Процес проводився за температури 75 °С, близької до температури кипіння етилового спирту. У якості функцій відгуку визначались вміст моноацилгліцеролів (МАГ) у одержаних зразках та їхня емульгуюча дія. Для статистичної обробки усі досліди проведено у двох паралелях. Результати подано у вигляді середнього арифметичного. Залежність вмісту МАГ від початкових параметрів має вигляд

$$y_1 = 20,27 + 0,34 x_1 - 3,64 x_2 + 0,35 \delta_2^2. \quad (1)$$

Залежність стійкості емульсій, виготовлених з використанням одержаних зразків, від початкових параметрів має вигляд

$$y_2 = 85,12 + 0,96 x_1 - 2,15 x_2 + 0,21 \delta_2^2. \quad (2)$$

Дисперсію відтворення визначено за 2 додатковими дослідями в довільній точці. Після чого значущість коефіцієнтів перевіряли за критерієм Стюдента (за умови рівня значимості $\alpha = 0,05$). Перевірку адекватності отриманого рівняння проведено за критерієм Фішера. Початкові дані експерименту та значення функцій відгуку наведено у табл. 1. Також визначено відсотковий вміст ліпідів у одержаних зразках та встановлено кореляційний зв'язок між вмістом МАГ у зразках та їхньою емульгуючою дією (рис. 1, 2).

Таблиця 1

План проведення експерименту та одержані результати

№	x_0	Співвідношення компонентів x_1		Час проведення процесу, год, x_2		Вміст МАГ у зразку $y_{1сер}$, %	Стійкість емульсій, %, $y_{2сер}$
		умов.		умов.	год.		
1	+1	-1	1:3	+1	15	24,2	92
2	+1	-1	1:3	-1	7	23,1	89,5
3	+1	+1	1:7	+1	15	26,1	94,5
4	+1	+1	1:7	-1	7	23,9	91
5	+1	0	1:5	0	11	24,1	91,5
6	+1	0	1:5	0	11	24,2	91,5

Виходячи з одержаних рівнянь регресії було зроблено припущення, що, якщо збільшити початкову молярну кількість етилового спирту у 2 рази (за масами початкові речовини будуть витрачатися у відношенні близько 1:1 для молярного відношення 1:14), це дозволить знизити час проведення процесу на 5 годин, тобто можна одержати продукт з властивостями третього зразка при використанні, наприклад, пальмового стеарину та етилового спирту у відношенні за масами близько 1:1 за час 10 годин.

Після зробленого припущення проведено експеримент етанолізу пальмового стеарину при мольному відношенні компонентів 1:15 (приблизно 1:1 мас.) та тій же температурі процесу. Як видно з графіку (рис. 3), максимум вмісту МАГ, що складає

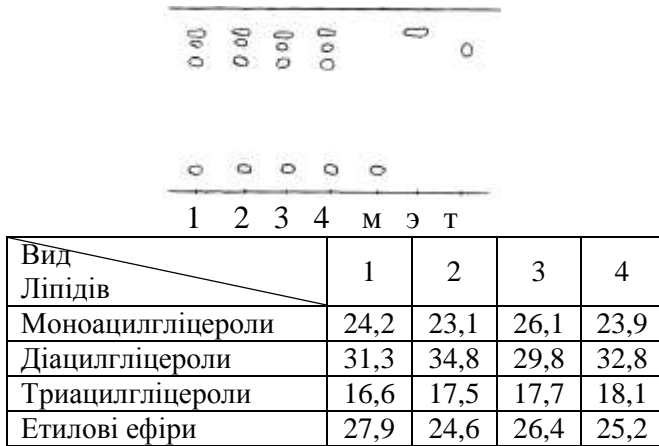


Рис. 1 – Результати тонкошарової хроматографії

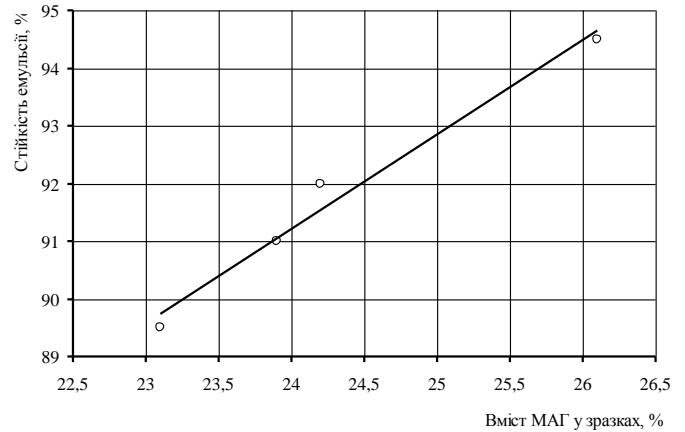


Рис. 2 – Залежність стійкості емульсії від вмісту МАГ у одержаних зразках

майже 21 %, припадає на час проведення процесу – 8 годин. Цей термін є кращим за припущений, але вміст МАГ у реакційній суміші виявився меншим у порівнянні з очікуваним, тому було вирішено провести експеримент із додаванням у реакційну суміш гліцеролу у кількості, відповідній утвореним етиловим естерам жирних кислот на момент максимального вмісту МАГ у реакційній суміші.

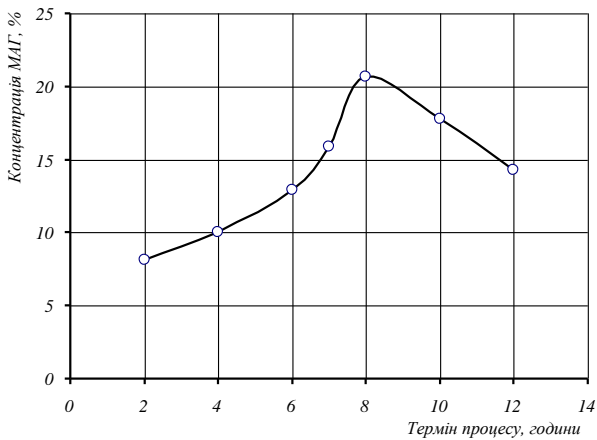


Рис. 3 – Вміст МАГ у реакційній суміші

кількість гліцерину, що мала б йти на зміщення рівноваги процесу у бік утворення МАГ, яка склала близько 20 % від кількості жирової фракції.

Проведено процес етанолізу пальмового стеарину з додаванням гліцеролу та визначено вміст МАГ у реакційній суміші (рис. 4). Як видно, максимум вмісту МАГ було досягнуто на 4-тій годині процесу, він склав майже 35,5 %. Результати дослідження стабільності емульсії, утвореної із використанням одержаного зразка, показали, що даний зразок має емульгуючу здатність, близьку до промислового зразка МАГ.

Для цього було проведено вакуумну відгонку етилових естерів зі зразка продукту етанолізу пальмового стеарину з каталізатором алкілбензолсульфо кислотою (АБСК), взятого після 8-ої години процесу. Після здійснення вказаного процесу, отримали показник вмісту етилових естерів на рівні 62,4 % в зразку. Таким чином, маючи на увазі принципову можливість подавлення гліцеролом 3-тньої ступені процесу етанолізу, розраховано необхідну

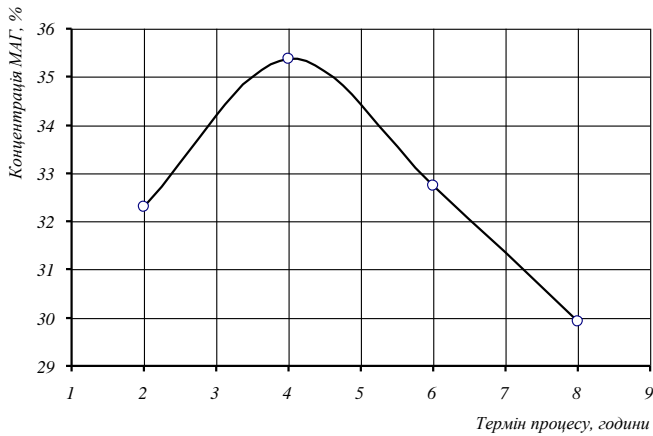


Рис. 4 – Вміст МАГ у реакційній суміші вміст МАГ в продукті (рис. 5).

Як видно, вміст МАГ в продукті у максимумі не перевищує 10 %. Таке низьке значення може бути пояснене недостатньою кількістю уведеного в процес етилового спирту. Однак результати визначення міжфазного натягу в системі «Вода-олія» з уведенням одержаних зразків за стандартною методикою (рис. 6) свідчать про досить хороші поверхнево-активні властивості синтезованих продуктів.

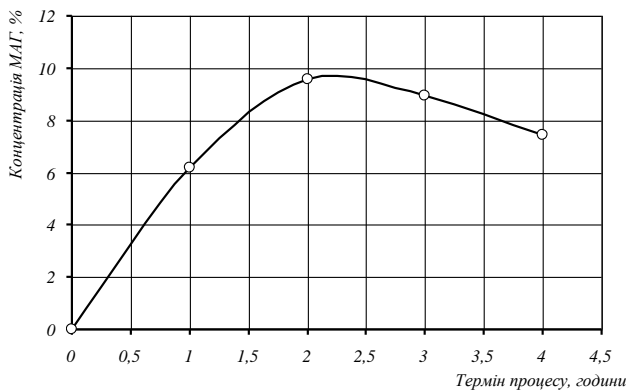


Рис. 5 – Залежність вмісту МАГ у реакційній суміші від терміну процесу ($t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)

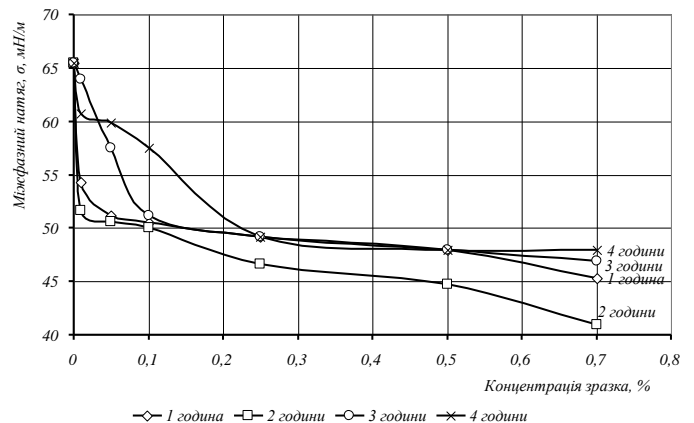


Рис. 6 – Залежність міжфазного натягу в системі «Вода-олія» від концентрації уведених ПАР

Подібне явище пояснюється присутністю у продукті діацилгліцеролів, що також утворюються в ході процесу етанолізу і також проявляють поверхнево-активні властивості.

Проведено аналогічний експеримент та аналіз одержаних продуктів за умови температури процесу $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результати експерименту наведено на рис. 7, 8. Аналізуючи наведені дані, зроблено висновок про доцільність проведення процесу алкоголізу за температури $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год. Відповідний продукт процесу при наявності в ньому МАГ у кількості біля 35% дає краще зниження міжфазного натягу в системі «Вода – олія». Цей факт також пояснюється наявністю у продукті достатньої кількості ДАГ, які до того ж є корисними компонентами в раціоні харчування людини.

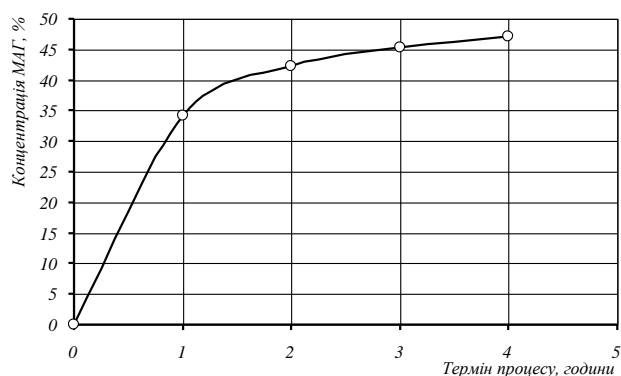


Рис. 7 – Залежність вмісту МАГ у реакційній суміші від терміну процесу ($t = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$)

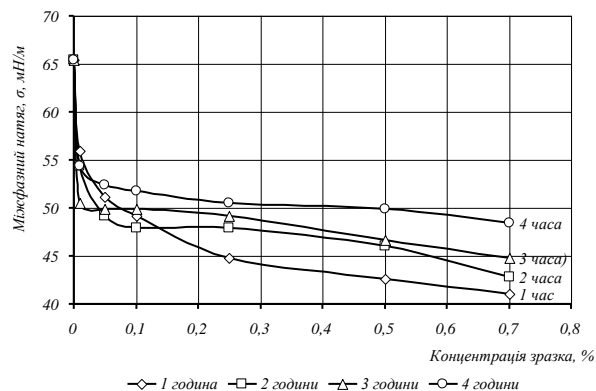


Рис. 8 – Залежність міжфазного натягу в системі «Вода-олія» від концентрації уведених ПАР

Паралельно з процесами, де як каталізатор використано АБСК, здійснено процес етанолізу пальмового стеарину з етиловим спиртом у співвідношенні 1:1 (мас.) за температури процесу $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ з використанням оксиду кальцію. За даними експерименту побудовано графік (рис. 9), за яким виявлено термін процесу етанолізу, що характеризується досягненням найвищого вмісту МАГ в продукті.

Досліджуючи лужні каталізатори процесу етанолізу пальмового стеарину, було проведено процес етанолізу пальмового стеарину з етиловим спиртом у співвідношенні 1:1 (мас.) за температури процесу $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ із використанням гідроксиду калію у якості каталізатору. За отриманими даними побудовано графік (рис. 10), аналогічний наведеному на рис. 9. Зроблено висновок про те, що кислотні каталізатори є кращими за лужні в процесі етанолізу харчових жирів, оскільки забезпечують максимум вмісту МАГ за менший термін процесу.

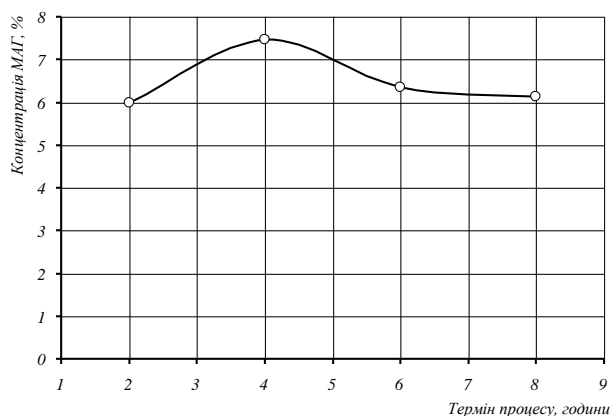


Рис. 9 – Залежність вмісту МАГ від терміну процесу етанолізу пальмового стеарину ($t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, cat = CaO)

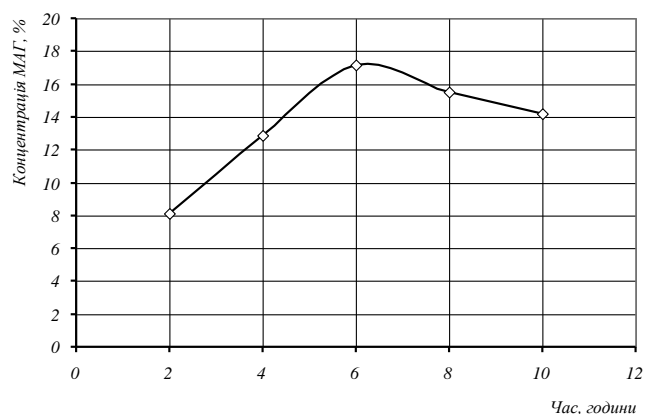


Рис. 10 – Залежність вмісту МАГ від терміну процесу етанолізу пальмового стеарину ($t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, cat = KOH)

Одержані продукти етанолізу досліджено щодо емульгуючих властивостей. Результати досліджень показали, що продукт етанолізу з додаванням гліцерину (каталізатор – АБСК) має найбільш близьку до промислового зразка МГД емульгуючу здатність.

Аналізуючи результати проведених комплексних досліджень етанолізу харчових жирів, зроблено висновок про доцільність використання на вітчизняних підприємствах харчової промисловості процесу етанолізу пальмового стеарину з додаванням гліцеролу у реакційну суміш з метою одержання харчових ПАР на основі МАГ.

Запропоновано технологічну схему періодичного етанолізу (рис. 11).

Згідно проведених досліджень і запропонованої технології розраховано собівартість одержаного харчового ПАР. Показано, що одержаний продукт при використанні його при виробництві маргаринової продукції дає суттєве зниження витрат (у 2,5-6 разів). Економічна доцільність нової технології відкриває шляхи до підвищення прибутковості підприємств.

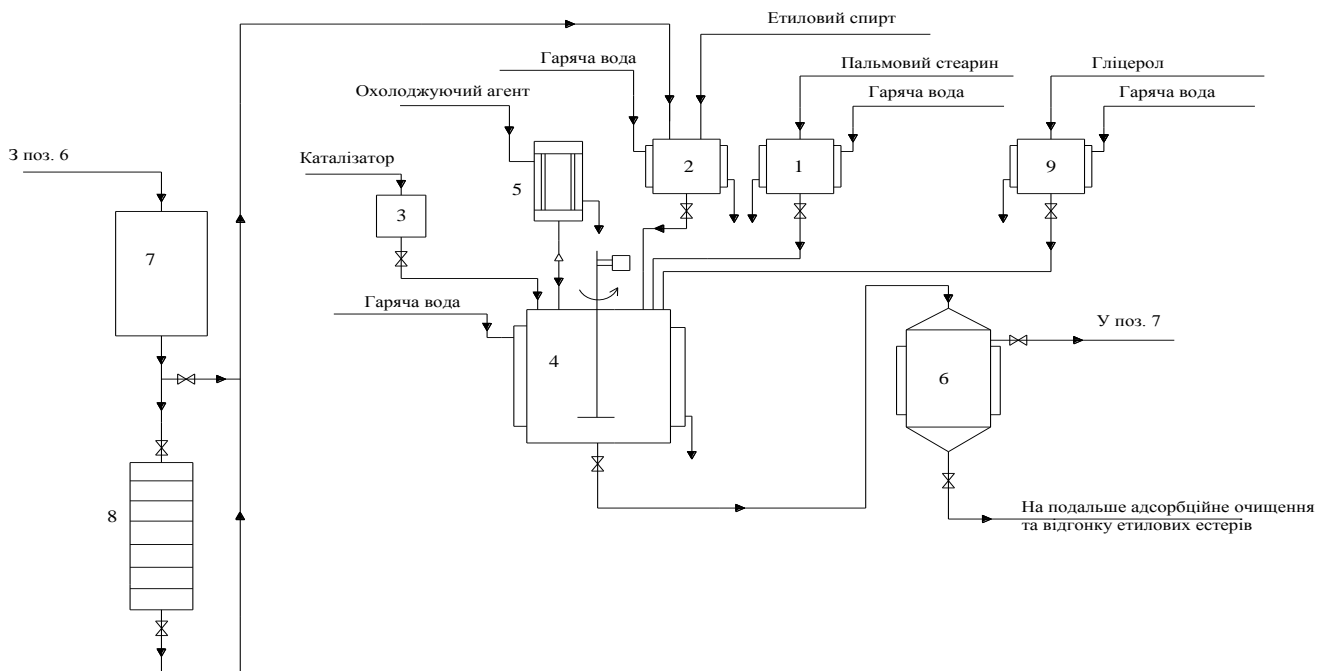


Рис. 11 – Технологічна схема одержання харчових ПАР методом періодичного етанолізу:

- 1 – приймач, 2 – ємність для етилового спирту, 3 – ємність для каталізатору, 4 – змішувач, 5 – ємність для охолоджуючого реагенту, 6 – відстійник, 7 – приймальна ємність, 8 – колонний апарат, 9 – ємність для гліцеролу.

Розроблено проект нормативного документу (технічні умови) на маргарин з використанням нового емульгатора.

У четвертому розділі «Одержання харчових поверхнево-активних речовин із використанням харчових жирів та лимонної кислоти» досліджено одержання харчових ПАР, що являють собою похідні моноацилгліцеролів та діацилгліцеролів, у молекулах яких вільні гідроксильні групи гліцеролу етерифіковані лимонною та молочною кислотами. Досить простим шляхом одержання таких продуктів є наступний. Спочатку здійснити етерифікацію вказаних кислот етанолом. Потім провести переетерифікацію одержаного продукту етаноліза з харчовим жиром різноманітного жирнокислотного складу.

Для одержання саме харчових ПАР доцільно використовувати як реагент етиловий спирт. Але у зв'язку з тим, що етанол має температуру кипіння нижче за воду, яка є вторинним продуктом реакції етерифікації, вирішено спочатку перевірити можливість одержання поверхнево-активних речовин при використанні бутилового спирту як модельного.

Одержання естеру лимонної кислоти та бутанолу чинилося при підвищенні температури до 120°C в присутності кислотного каталізатору. Лимонну кислоту та бутанол взято у співвідношенні 1:1,2 (мол.) (надлишок бутанолу було застосовано для забезпечення повноти протікання реакції). Процес відбувався протягом 2,5 годин.

Один з варіантів протікання реакції етерифікації наведено на рис. 12:

Одержаний бутиловий естер лимонної кислоти змішано із пальмовим стеарином у співвідношенні 1:1 (мол.) (пальмовий стеарин використовується у якості модельного через його насиченість та підвищену стійкість щодо окислення), але пальмовий стеарин було взято з невеликим надлишком. Отриману суміш нейтралізовано спиртовим розчином гідроксиду калію у присутності фенолфталеїну (для виключення протікання реакції за кислотною групою ефір лимонної кислоти переводили у сіль калію).

Процес переетерифікації проводився за температури 110 °C протягом 1,5 годин.

Одержана суміш речовин являє собою твердий при кімнатній температурі однорідний продукт білого кольору. Визначено поверхневу активність одержаного продукту.

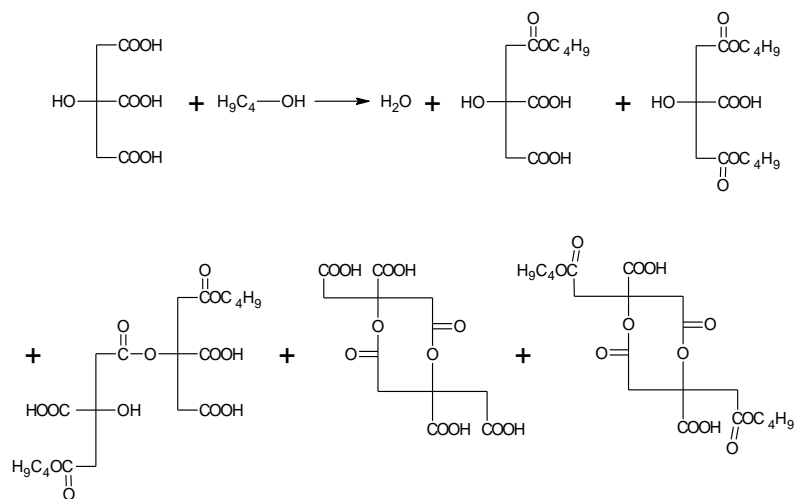


Рис. 12 – Один з варіантів протікання процесу етерифікації лимонної кислоти бутанолом

Дані, які одержано в результаті вимірювання поверхневого натягу, а також розраховані значення поверхневого натягу представлені в табл. 2.

Визначення емульгуючої здатності одержаного продукту за стандартною методикою не дало позитивних результатів, тому що за рекомендованих концентрацій розчини ПАР не виявили здатності до утворення емульсій. Проведене дослідження для більш високих концентрацій розчинів, що утворювали емульсії з соняшниковою олією (табл. 3). Як видно, емульгуюча здатність одержаних розчинів ПАР є не досить високою, але на даному етапі роботи такі значення нас вдовольнили, оскільки метою даного етапу було визначення принципової можливості одержання поверхнево-активних речовин, а якість одержуваних ПАР, тобто поверхнево-активні власти-

вості, планувалось підвищувати під час проведення процесу з етиловим спиртом шляхом варіювання умов проведення процесів етерифікації та переетерифікації.

Таблиця 2

Поверхневий натяг водних розчинів продукту процесу етерифікації лимонної кислоти бутанолом

№№	Концентрація розчину, %	Різниця висот рідини у манометрі при пропусканні бульбашки h_x , сер. зн., мм	Поверхневий натяг σ_x , мН/м
1	0,016	31	59,32
2	0,031	34	52,20
3	0,063	38	49,83
4	0,125	40	47,45
5	0,25	42	45,08
6	0,5	44	40,34
7	1	50	36,78

Таблиця 3

Емульгуюча здатність водних розчинів продукту процесу етерифікації лимонної кислоти бутанолом

Концентрація розчину ПАР, %	Час, хв.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Відсоток нерозшарованої емульсії									
10	78	73	66	60	56	55	53	51	51	51
5	62	57	49	49	48	44	43	43	43	43
2,5	70	68	62	57	54	48	46	43	40	37
1,25	53	33	30	27	26	26	26	25	25	25
0,625	47	27	16	15	13	13	12	12	12	12

Наступним кроком був експеримент із використання етилового спирту. Процес етерифікації лимонної кислоти абсолютним етиловим спиртом проводився за температури 75 °С для уникнення кипіння спирту. Метою дослідження було одержання моноестерів, тобто потрібно було проетерифікувати лимонну кислоту за однією карбоксильною групою. У зв'язку з цим компоненти взято у мольному співвідношенні 1:1 із невеликим надлишком етилового спирту. Кінетика процесу досліджувалася за зміною кислотного та ефірного чисел (рис. 13, 14).

Як видно, реакція пройшла більш, ніж на одну ступінь, тому однозначний набір продуктів реакції назвати досить складно.

Далі було проведено повний факторний експеримент переетерифікації одержаного етилцитрату із пальмовим стеарином (табл. 4). Факторами варіювання були обрані температура процесу (x_1), час проведення процесу (x_2) та співвідношення компонентів (x_3). У якості функції відгуку досліджено міжфазний натяг в системі

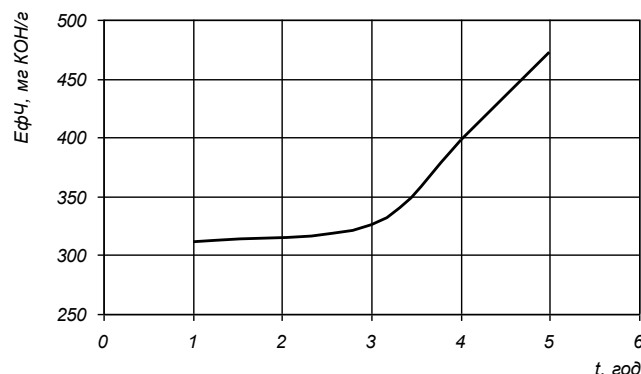
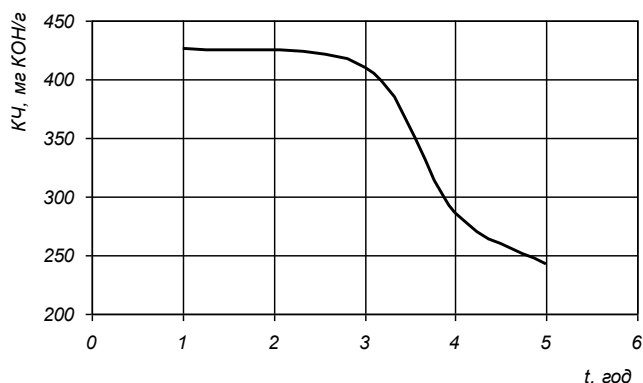


Рис. 13 – Зміна кислотного числа під час процесу етерифікації лимонної кислоти етиловим спиртом

Рис. 14 – Зміна ефірного числа під час процесу етерифікації лимонної кислоти етиловим спиртом

«вода-олія» із додаванням одержаних зразків ПАР (y_1), а також стійкість емульсій, що виготовлені на основі цих зразків (y_2). Одержано залежності міжфазного натягу в системі «вода-олія» (3) та стійкості емульсії (4) від початкових параметрів:

$$y_1 = 0,56 x_1 + 5,29 x_2 + 41,1 x_3 - 0,08 x_1 x_2 - 0,47 x_1 x_3 - 4,23 x_2 x_3 + 0,06 x_1 x_2 x_3; \quad (3)$$

$$y_2 = 115,26 - 0,16 x_1 - 2,85 x_2 - 4,45 x_3 + 0,02 x_1 x_2 + 0,07 x_1 x_3 - 0,88 x_2 x_3. \quad (4)$$

За критерієм Стьюдента доведено, що одержані рівняння адекватно описують досліджувані залежності (за умови рівня значимості $\alpha = 0,05$).

Таблиця 4

План проведення експерименту та одержані результати

№	x_0	Температура процесу, °С, x_1		Час проведення процесу, год, x_2		Співвідношення компонентів, x_3		Міжфазний натяг системи «вода-олія», мН/м, $y_{1сер}$	Стійкість емульсій, %, $y_{2сер}$
		умов.	°С	умов.	год.	умов.			
1	+1	+1	130	+1	7	+1	1:2	43,06	88
2	+1	+1	130	+1	7	-1	1:1	38,17	92,5
3	+1	+1	130	-1	3	+1	1:2	34,46	99
4	+1	+1	130	-1	3	-1	1:1	43,68	97,5
5	+1	-1	80	+1	7	+1	1:2	48,29	84
6	+1	-1	80	+1	7	-1	1:1	40,56	87,5
7	+1	-1	80	-1	3	+1	1:2	48,26	96
8	+1	-1	80	-1	3	-1	1:1	43,18	98
9	+1	0	105	0	5	0	1:1,5	46,55	92,5
10	+1	0	105	0	5	0	1:1,5	46,39	92,5
11	+1	0	105	0	5	0	1:1,5	46,61	92,4
12	+1	0	105	0	5	0	1:1,5	46,48	92,3
Розр.	+1	0	105	0	5	0	1:1,5	46,41	92,4

На рис. 15, 16 наведено графіки залежностей досліджуваних функцій відгуку від різних факторів.

Досліджено, що найкращий результат за функціями відгуку показав зразок ПАР № 3 (час процесу – 3 години, температура – 130 °С та співвідношення компонентів

1:2). Система «вода-олія» із його використанням має найменший міжфазний натяг, а емульсія на його основі практично не розшаровувалася під час центрифугування.

Одержані результати свідчать про те, що даний продукт може бути випробуваний як самостійна поверхнево-активна речовина у виробництві різноманітних харчових продуктах.

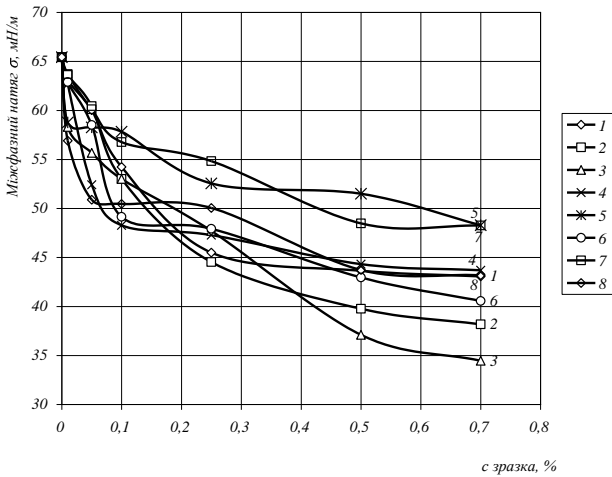


Рис. 15 – Залежність міжфазного натягу в системі «вода-олія» від концентрації зразка ПАР

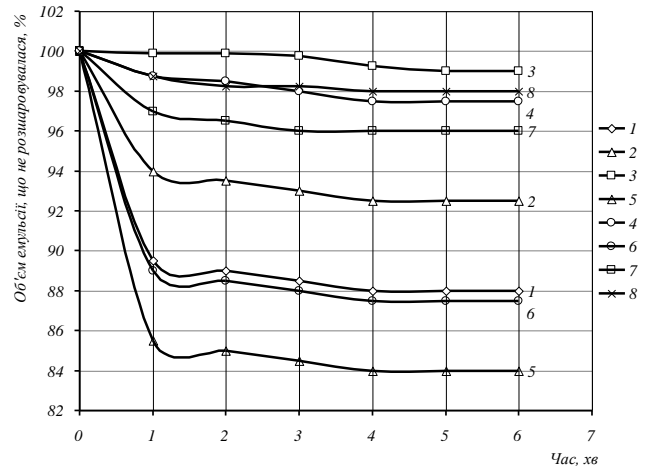


Рис. 16 – Залежність стійкості емульсії від терміну центрифугування

У п'ятому розділі «Одержання харчових поверхнево-активних речовин із використанням харчових жирів та молочної кислоти» досліджено одержання поверхнево-активних речовин із використанням молочної кислоти. Для цього першим кроком було зневоднення молочної кислоти шляхом перегонки води, що міститься у молочній кислоті із циклогексаном, які утворюють азеотропну суміш. Далі було проведено процес естерифікації зневодненої молочної кислоти етанолом, який контролювався визначенням кислотного та ефірного чисел. Наступним кроком було проведення повного факторного експерименту переестерифікації одержаного етиллакату із пальмовим стеарином (табл. 5). Факторами варіювання було обрано температура реакції (x_1), час проведення реакції (x_2) та співвідношення компонентів (x_3). У якості функції відгуку досліджувався міжфазний натяг в системі «вода-олія» із додаванням синтезованих зразків ПАР.

Одержана залежність міжфазного натягу в системі «вода-олія» від початкових параметрів має вигляд

$$y = 102,38 + 8,11 x_1 - 0,46 x_2 - 48,56 x_3 - 0,05 x_1 x_2 - 1,05 x_1 x_3 + 0,37 x_2 x_3. \quad (5)$$

За критерієм Стьюдента доведено, що рівняння (5) адекватно описує досліджувану залежність (за умови рівня значимості $\alpha = 0,05$).

На рис. 17 наведено графіки зниження міжфазного натягу в системі «вода-олія» з додаванням одержаних зразків ПАР. Як видно з графіків, найкращі результати показав зразок ПАР №5 (час реакції – 3 години, температура – 130 °С, співвідношення

План проведення експерименту та одержані результати

№	x_0	Час проведення процесу, год, x_1		Температура процесу, °C, x_2		Співвідношення компонентів, x_3		Міжфазний натяг системи «вода-олія», мН/м, $y_{сер}$
		умов.	год.	умов.	°C	умов.		
1	+1	-1	3	+1	130	-1	1:1	56,57
2	+1	+1	7	+1	130	-1	1:1	58,06
3	+1	-1	3	-1	80	-1	1:1	44,04
4	+1	+1	7	-1	80	-1	1:1	46,99
5	+1	-1	3	+1	130	+1	1:2	29,14
6	+1	+1	7	+1	130	+1	1:2	41,86
7	+1	-1	3	-1	80	+1	1:2	40,75
8	+1	+1	7	-1	80	+1	1:2	39,07
9	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	45,76
10	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	45,48
11	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	46,15
12	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	45,32
Розр.	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	45,94

реагуючих компонентів 1:2). Система «вода-олія» із його використанням має найменшим міжфазний натяг. Зразок №5 було досліджено на емульгуючу здатність за

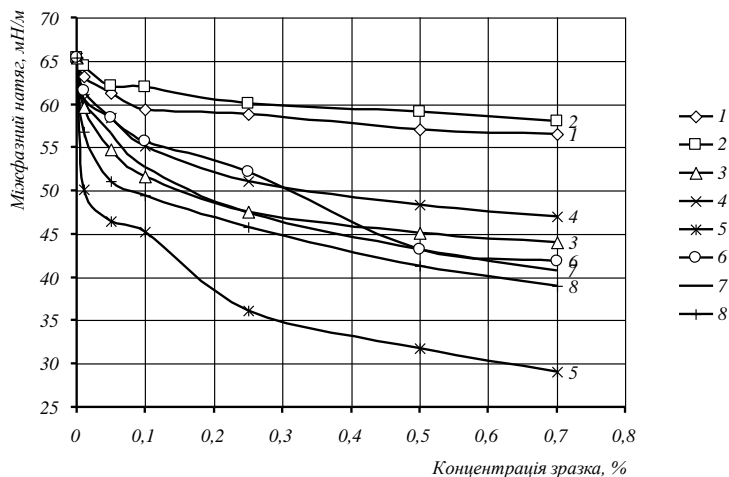


Рис. 17 – Зниження міжфазного натягу системи «вода-олія» з додаванням одержаних зразків ПАР

етерифікації етиллактату з соняшниковою олією. Дані експерименту наведені у таблиці 6. Факторами варіювання також було обрано час проведення процесу (x_1), температура процесу (x_2) та співвідношення компонентів (етиллактат : соняшникова олія = 1:1 та 1:2) (x_3). У якості функції відгуку досліджено стійкість емульсій, виготовлених на основі синтезованих ПАР.

Одержана залежність стійкості емульсій від початкових параметрів має вигляд

$$y = 102,38 + 8,11 x_1 - 0,46 x_2 - 48,56 x_3 - 0,05 x_1 x_2 - 1,05 x_1 x_3 + 0,37 x_2 x_3. \quad (6)$$

За критерієм Стюдента доведено, що одержане рівняння (6) адекватно описує досліджувану залежність (за умови рівня значимості $\alpha = 0,05$).

швидкістю розшарування емульсії. Результати показали, що емульсія, виготовлена на основі одержаного продукту, виявилася більш стійкою, ніж емульсія, виготовлена на основі чистих моноацилгліцеролів.

Паралельно з використанням пальмового стеарину, вирішено дослідити харчові ПАР, одержані методом пере-

Як видно з таблиці 6, серед розглянутих зразків емульгаторів з найкращими поверхнево-активними властивостями виявився зразок № 2, що був отриманий при температурі 130 °С, тривалості переетерифікації 3 години та співвідношенням реагентів 1:2. На основі цього зразка було виготовлено майонезну емульсію та досліджено її фізико-хімічні властивості. Ця емульсія за фізико-хімічними показниками відповідає ДСТУ 4560:2006.

Таблиця 6

План проведення експерименту та одержані результати

№	x_0	Час проведення процесу, год, x_1		Температура процесу, °С, x_2		Співвідношення компонентів, x_3		Стійкість емульсій, %, <i>Усер</i>
		умов.	год.	умов.	°С	умов.		
1	+1	-1	3	-1	80	1	1:2	90
2	+1	-1	3	1	130	1	1:2	98
3	+1	1	7	-1	80	1	1:2	67
4	+1	1	7	1	130	1	1:2	84
5	+1	-1	3	-1	80	-1	1:1	67
6	+1	-1	3	1	130	-1	1:1	54,5
7	+1	1	7	-1	80	-1	1:1	58,5
8	+1	1	7	1	130	-1	1:1	93,5
9	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	76
10	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	76
11	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	77
12	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	76
Розр.	+1	0	5	0	105	0	1:1,5	76,8

Аналізуючи результати проведених досліджень щодо одержання харчових ПАР на основі продуктів переетерифікації харчових жирів із етиловими естерами харчових кислот, запропоновано наступну технологічну схему цього процесу (рис. 18).

У **Додатках** наведено акт дослідно-промислових випробувань емульгатору «ХПІ-Т» у дослідній лабораторії ЗАТ «Запорізький ОЖК», проект нормативного документу (технічні умови) на маргарин з використанням нового емульгатора, ІЧ-спектри етилових естерів лимонної та молочної кислот, а також довідку про впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ».

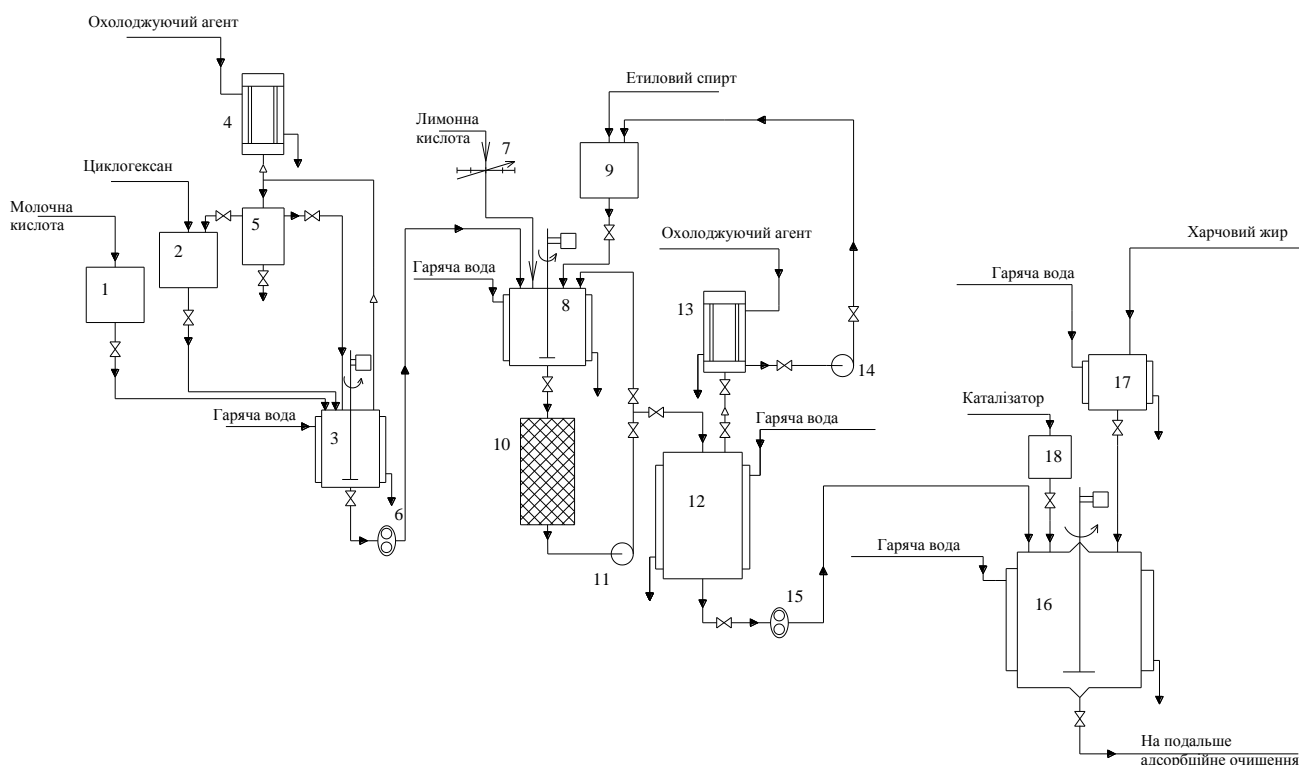


Рис. 18 – Технологічна схема одержання харчових ПАР на основі продуктів переестерифікації харчових жирів із етиловими естерами харчових кислот:

1 – ємність для молочної кислоти, 2 – ємність для циклогексану, 3 – ємність для зневоднення молочної кислоти, 4 – холодильник, 5 – ємність для розділення циклогексану та води, 6 – шестерний насос, 7 – терези, 8 – ємність для етерифікації харчової кислоти, 9 – ємність для абсолютованого етилового спирту, 10 – колонний апарат, 11 – відцентровий насос, 12 – приймальна ємність, 13 – холодильник, 14 – відцентровий насос, 15 – шестерний насос, 16 – ємність для переестерифікації, 17 – ємність для харчового жиру, 18 – ємність для каталізатору.

ВИСНОВКИ

Дисертаційну роботу присвячено вирішенню науково-практичної задачі – розробці технології харчових поверхнево-активних речовин з використанням процесів переестерифікації харчових жирів та кислот. Внаслідок проведених теоретичних та експериментальних досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Визначено, що ефективними технологічними параметрами етанолізу жирів з використанням кислотних каталізаторів, які забезпечують вихід моноацилгліцеролів 35,5 % є: температура процесу – 75 °С, співвідношення харчового жиру та етилового спирту – 1:1, кількість гліцеролу – 20 % від кількості жирової фракції, тривалість процесу – 2 години.

2. Визначено умови етерифікації лимонної та молочної кислот абсолютованим етиловим спиртом (температура процесу – 75 °С, співвідношення компонентів – 1:1, тривалість процесу – 2 години), що забезпечують одержання моноетилцитратів та етилактатів.

3. Визначено раціональні умови одержання поверхнево-активних речовин на основі переетерифікації моноетилцитратів і етиллактатів з харчовими жирами (час процесу – 3 години, температура – 130 °С, співвідношення реагуючих компонентів – 1:2).

4. Виявлено, що міжфазний натяг в системі «вода-олія» із додаванням ПАР на основі моноетилцитратів та етиллактатів та харчових жирів знижується з 65,5 мН/м до 34,5 мН/м, що обумовлює доцільність уведення зазначених ПАР у досліджувану систему.

5. Запропоновано технологічні схеми одержання неповних ацилгліцеролів та поверхнево-активних речовин на основі моноетилцитратів та етиллактатів та харчових жирів, які відрізняються від діючих відсутністю стадії розділення суміші на компоненти. Економічні розрахунки довели високу ефективність запропонованих технологій, яка забезпечує зниження витрат на харчові ПАР у 2,5-6 разів у порівнянні із закордонними.

6. В дослідно-промислових умовах на ЗАТ «Запорізький ОЖК» одержано зразки маргаринів з використанням нових харчових емульгаторів. Експериментальні маргарини не поступаються за властивостями промисловим зразкам. В лабораторних умовах одержано зразки майонезів з використанням нових ПАР, що за стійкістю емульсій не поступаються промисловим зразкам.

7. Розроблено проект технічного документу (технічні умови) на маргарини з використанням нових харчових ПАР.

8. Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Златкіна (Сокол) А.И. Использование реакции алкоголиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ / И.Н. Демидов, А.И. Златкіна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХП», 2007. – № 27. – С. 87-92.

Здобувачем проаналізовано результати експерименту, знайдено кореляційний зв'язок та доведено функціональна залежність між властивостями одержуваних продуктів, запропоновано спосіб одержання харчових ПАР зі значною економією часу проведення процесу.

2. Златкіна (Сокол) Г.І. Дослідження поверхнево-активних властивостей продуктів переетерифікації етилових естерів лимонної кислоти із харчовими жирами / І.М. Демидов, Г.І. Златкіна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХП», 2008. – № 43. – С. 42-46.

Здобувачем проаналізовано результати експерименту, досліджено властивості одержаних продуктів методом вимірювання міжфазного натягу системи «вода-олія» та вивченням стійкості емульсій на їхній основі.

3. Златкіна (Сокол) А.И. Исследование условий реакции этанолиза для получения пищевых поверхностно-активных веществ / И.Н. Демидов, А.И. Златкіна // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – № 15. – С. 108-111.

Здобувачем запропоновано спосіб одержання харчових поверхнево-активних речовин за допомогою процесу алкоголізу, проаналізовано вплив умов проведення процесу на властивість одержуваних продуктів.

4. Златкіна (Сокол) Г.І. Дослідження реакції одержання бутилових естерів лимонної кислоти та поверхнево-активних речовин на їхній основі / Г.І. Златкіна, І.М. Демидов, Л.В. Пешук, Л.Є. Ісаєва // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – Київ: НУХТ, 2009. – № 29. – С. 54-56.

Здобувачем вивчено поверхнево-активні властивості продуктів переетерифікації харчових жирів із продуктами етерифікації лимонної кислоти та бутилового спирту, досліджено можливість одержання харчових поверхнево-активних на основі етилового спирту.

5. Златкіна (Сокол) Г.І. Одержання харчових ПАР з використанням реакції переетерифікації / Демидов І.М., Златкіна Г.І. // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: ОНАХТ, 2009. – Вип. 36. – Том. 2. – С. 180-182.

Здобувачем розглянуто різноманітні способи одержання харчових поверхнево-активних речовин за допомогою процесів алкоголізу та переетерифікації харчових жирів з етиловим спиртом та продуктами етерифікації етанолу та харчових кислот, проаналізовано можливість використання одержаних продуктів у харчовій промисловості без розділення на окремі компоненти.

6. Златкіна (Сокол) Г.І. Дослідження реакції одержання етилових естерів лимонної кислоти та харчових поверхнево-активних речовин на їхній основі / Г.І. Златкіна, І.М. Демидов // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали XVI міжнар. наук.-практ. конф., 4-6 червня 2008 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 2 / оргкомітет: Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ (голова). – Харків: НТУ «ХПІ», 2008. – С. 17.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та запропоновано технологію харчових ПАР на основі реакцій одержання етилових естерів лимонної кислоти та наступною їх переетерифікацією з харчовими жирами.

7. Златкіна (Сокол) Г.І. Дослідження реакції одержання етилових естерів молочної кислоти та харчових поверхнево-активних речовин на їхній основі / Г.І. Златкіна, І.М. Демидов, К.В. Балабай // Інформаційні технології: наука, техніка, техноло-

гія, освіта, здоров'я [Текст]: матеріали XVII міжнар. наук.-практ. конфер., 20-22 травня 2009 р. Харків: у 2 ч. – Ч. 1 / оргкомітет: Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ (голова). – Харків: НТУ «ХП», 2009. – С. 623.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження та запропоновано технологію харчових ПАР на основі реакцій одержання етилових естерів молочної кислоти та наступною їх переетерифікацією з харчовими жирами.

8. Златкина (Сокол) А.И. Использование реакции переэтерификации для получения пищевых ПАВ / И.Н. Демидов, А.И. Златкина // 2-я международная научно-техническая конференция «Химия и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли» 21-25 сентября 2009 г. Тезисы докладов. – Алушта, 2009. – С. 40.

Здобувачем розглянуто різноманітні способи одержання харчових поверхнево-активних речовин за допомогою процесу етанолізу харчових жирів, досліджено вплив умов одержання харчових ПАР на їхні поверхнево-активні властивості

АНОТАЦІЇ

Сокол Г.І. Технологія переетерифікації жирів з одержанням харчових поверхнево-активних речовин. – Рукопис.

Дисертаційна робота 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, 2010.

Дисертаційну роботу присвячено розробці науково обґрунтованої технології нових харчових поверхнево-активних речовин та їхньому використанні у створенні харчових жиромісних продуктів емульсійної природи (маргарину та майонезу). Вивчено та доведено можливість одержання неповних ацилгліцеролів шляхом етанолізу жирів, який забезпечує вихід моноацилгліцеролів як за умови кислотних, так і лужних каталізаторах; доведено можливість одержання неповних ефірів гліцеролу та жирних і поліфункціональних органічних кислот з використанням процесу етерифікації низькомолекулярних кислот етиловим спиртом та наступною переетерифікацією їх харчовими жирами; встановлено їхні поверхнево-активні властивості. Розроблено технології нових жиророзчинних емульгаторів шляхом етанолізу харчових жирів та шляхом етерифікації низькомолекулярних харчових кислот етиловим спиртом та наступною переетерифікацією етилових естерів харчовими жирами. Розроблено проект нормативно-технічного документу (технічних умов) на маргарин з використанням нового емульгатору.

Ключові слова: технологія поверхнево-активних речовин, моноацилгліцероли, етаноліз, переетерифікація, етерифікація, харчові жири, поліфункціональні харчові кислоти, емульгатори, маргарин.

Сокол А.И. Технология переэтерификации жиров с получением пищевых поверхностно-активных веществ. – Рукопись.

Диссертационная работа на соискание ученой 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, 2010.

Диссертационная работа посвящена разработке научно обоснованной технологии новых пищевых поверхностно-активных веществ и их использованию в создании пищевых продуктов.

Изучена и доказана возможность получения неполных ацилглицеролов (МАГ) путем этанолиза жиров, который обеспечивает достаточный выход моноацилглицеролов как с участием кислотных, так и щелочных катализаторов; изучены условия проведения процесса этанолиза, которые обеспечивают выход МАГ 35,5 %; исследованы эмульгирующие свойства полученных продуктов; на опытно-промышленной установке ЗАТ «Запорожский МЖК» выпущен образец маргарина, который не уступает по физико-химическим показателям стандартному образцу.

Разработана технология получения пищевых ПАВ на основе процесса этанолиза жиров. Она отличается от существующих отсутствием стадии разделения смеси продуктов на отдельные компоненты. Доказана экономическая эффективность предложенной технологии.

Доказана возможность получения неполных эфиров глицерола и жирных и полифункциональных органических кислот (лимонной и молочной) с использованием процесса этерификации низкомолекулярных кислот этиловым спиртом, последующей переэтерификацией с пищевыми жирами и установлены их поверхностно-активные свойства.

Разработана технология получения перспективных ПАВ путем этерификации низкомолекулярных кислот этиловым спиртом и последующей переэтерификацией с пищевыми жирами. Эта технология открывает путь для получения большого количества пищевых ПАВ методом варьирования условий процессов и реагентов. Этот путь обеспечит снижение себестоимости пищевых ПАВ по сравнению с существующими.

Разработан проект нормативно-технического документа (технических условий) на маргарин, полученный с использованием нового эмульгатора.

Ключевые слова: технология поверхностно-активных веществ, моноацилглицеролы, этанолиз, переэтерификация, этерификация, пищевые жиры, полифункциональные пищевые кислоты, эмульгаторы, маргарин.

Sokol G.I. Technology of interesterification process of fats with receiving of food surface-active matters. – 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, 2010.

This thesis is dedicated to the science-based technology of receiving new food surface-active matters and using those in creation of the emulsive foodstuff (margarine, mayonnaise). Possibility of receipt of incomplete acilgliceroliv is studied and well-proven by the way of fats ethanolysis that enables output of monoacylglycerols with both acid and alkaline catalysts has been studied and proved; possibility of receiving incomplete esters of glycerol and fatty and polyfunctional organic acids by means of using process of etherification of low-molecular acids by ethyl alcohol and consecutive interesterification with food fats has been proved as well as surface-active properties thereof have been set. Technologies for receiving new emulsifiers by means of ethanolysis of food fats and ethyl alcohol and by means of ethyl alcohol etherification of low-molecular acids and consecutive interesterification with food fats have been developed. A project of the normatively technical document (technical terms) on margarine with using of new emulsifier is developed.

Keywords: technology of surface-active matters, monoacylglycerols, ethanolysis, interesterification, etherification, food fats, polyfunctional food acids, emulsifiers, margarine.

Асано

Відповідальний за випуск д-р техн. наук, проф. Демидов І.М.

Підп. до друку 10.12.10. Формат 60x90/16.
Папір офсетн. Друк - ризографія. Ум. друк. арк. – 0,9.
Гарнітура Times New Roman. Наклад 100 прим. Зам. №

«ФОП Шевченко»
Свідоцтво про державну реєстрацію № 04058870Ф0070809
м. Харків, вул. Петровського, 34
т.: 700-42-81
