

ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ МАСЕЛ И ЛЬНЯНОГО МАСЛА В НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.Ш.Хасанова

Бухарский инженерно-технологический институт.

Аннотация. Изучены особенности переэтерификации твёрдых жиров и льняного масла на катализаторах новой модификации. Для математической обработки результатов использованы методы наименьших квадратов. Установлено, что при увеличении количества этанола по отношению к маслу до 50% и гидроксида калия до 0,75% растёт выход этиловых эфиров жирных кислот, а при дальнейшем увеличении внесения катализатора и этилового спирта выход снижается в результате преобладания реакции гидролиза и омыления. Вычислены и составлено уравнения регрессии определяющие выход жиров жирных кислот в зависимости от параметров процесса.

Ключевые слова: Технология переэтерификации, льняное масло, катализаторы, математический анализ, экспериментальные результаты, выход эфиров жирных кислот.

Введение: В последнее время большое внимание уделяют на повышение качества и пищевой ценности пищевых жиров целевого назначения [1-3]. Особое значение в этом направлении принадлежит обогащению пищевых жиров с жирными кислотами группы омега-3 (ω -3) и омега-6 (ω -6) [4-6]. Такие жиры характеризуются лечебно-профилактическими свойствами [7-10]. Лечебно-профилактические жиры и биологически активные добавки (БАД) к продуктам питания, получаемые на основе нетрадиционных жиров и масел, являются источником полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), группы (ω -3) и (ω -6), жирорастворимых витаминов А и Д, фосфолипидов и других. В последние годы в Узбекистане большое внимание уделяют на производства растительных масел из нетрадиционных видов масличных культур. Особое место в этом направлении принадлежит льняному маслу. В связи с этим рациональное и эффективное использование льняного масла в технологии производства переэтерифицированных жиров представляет актуальным вопросом. Обоснование научных принципов этих процессов позволяют расширить теоретические представления в этом направлении.

Цель работы направлена на изучение особенностей переэтерификации твёрдых жиров и льняного масла на катализаторах новой модификации путём математического анализа и оценки экспериментальных результатов.

Объектами исследования являлись твёрдые жиры на основе пальмового и пальмоядрового масел, и льняное масло полученное из местных сортов масличных культур. В качестве катализатора в технологии переэтерификации

использовано гидроксид калия. Для математической обработки результатов использованы методы наименьших квадратов от полного факторного эксперимента.

Методы и материалы. Органолептические показатели исходных твердых жиров. Этиловых эфиров жирных кислот, концентрата этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот омега-3 и омега-6 определяли по ГОСТ-18848-2019.

Определение кислотного (к.ч.) и перекисного (п.ч.) чисел, массовой доли воды определяли по ГОСТ-31933-2012. Пересчет значений перекисного числа на ммоль акт. кисл./кг осуществляли по ГОСТ 26593-85. Жирнокислотный состав жиров определяли с предварительным этилированием липидов абсолютизированным этиловым спиртом в присутствии хлористого ацетила. Жирнокислотный состав этиловых эфиров жирных кислот определяли, предварительно отчистив образец этиловых эфиров жирных кислот от посторонних примесей: триглицеридов, свободных жирных кислот, моно и диглицеридов – методом жидкостной колоночной хроматографии на микроколоне. Фракционный состав липидов твердого жира, переэтерифицированного жира в процессе переэтерификации определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках с тонким слоем силикагеля фирмы MERCK последовательно в системе растворителей диэтиловый эфир – гексан 1:4 и диэтиловый эфир – гексан 1:1, а также диэтиловый эфир – гептан 1:3.

В качестве катализатора переэтерификации использовали абсолютизированный этиловый спирт (АЭС) крепостью не менее 99,7 %, приготовленный путем азеотропной перегонки спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья [ГОСТ Р 51652-2000], концентрацию этанола определяли с помощью рефрактометра, этанол брали с оптической плотностью не более 1,3636.

Необходимое количество абсолютизированного этилового спирта и гидроокиси калия брали в соответствии с планом эксперимента. Смесь пищевого АЭС и КОН подогревали до полного растворения щелочи в колбе с обратным холодильником для предотвращения испарения этанола, затем полученный спиртовой раствор щелочи охлаждали до температуры проведения реакции в соответствии с планом эксперимента.

Подготовленный раствор катализатора вливали в жир соответствующей температуры при постоянном перемешивании. В соответствии с планом через определенные промежутки времени производили отбор пробы для контроля процесса переэтерификации. Отобранную смесь в количестве 20 мл центрифугировали в течение 20 мин при 3000 об/мин. Верхний слой смесь этилового эфира (ЭЭ) и жирных кислот (ЖК) сливали в чистую емкость и

однократно промывали 40 мл дистиллированной воды для инактивации катализатора, удаления остатков глицерина, мыл и других примесей. ЭЭ ЖК отделяли центрифугированием.

$$W = \frac{m_{\text{ЭЭЖК}} \times W_{\text{ЭЭЖК}}}{m_{\text{ж}}} \quad (1)$$

где w – выход ЭЭ ЖК; $m_{\text{ЭЭЖК}}$ – масса полученных ЭЭ ЖК; w – массовая доля ЭЭЖК в пробе; $m_{\text{ж}}$ – масса исходного рафинированного жира-полуфабриката.

Очищенный концентрат ЭЭ ПНЖК омега-3 и омега-6 закладывали на хранение с различными антиокислителями. В качестве контроля использовался образец без антиокислителя. Стабилизированные образцы были расфасованы в баночки из темного стекла объёмом 60 мл и заложены на хранение и температуре 5-8°C (бытовой холодильник) и выше 18°C (температура окружающей среды).

Определение показателей окислительной и гидролитической порчи осуществляли при закладке на хранение, через месяц хранения, затем каждые три месяца хранения до превышения уровня предельно-допустимой концентрации. Жирнокислотный состав определяли на момент закладки образцов, затем через каждые три месяца в течение 15 мес. Хранение осуществляли при 5-8°C и выше 18°C (при температуре окружающего воздуха). Органолептические показатели при закладке и в конце хранения хранения оценивали по суммарной оценке запаха и вкуса.

Планирование эксперимента осуществлялась с использованием метода центрального композиционного ортогонального планирования для двух факторов. Математическую обработку результатов исследований, построение математических моделей и их анализ осуществляли в программе StatSoft Statistica 10.0 и MS Excel 2010. Эксперименты проводили в трех-пятикратной повторяемости. Выбор оптимальных режимов проведения процессов проводили посредством анализа соответствующих математических моделей.

Выбор рациональных режимов осуществляли на основании анализа совокупных факторов – оптимальных режимов и качественных показателей получаемых продуктов. Графическое оформление работы осуществляли с использованием пакета программ Microsoft Office.

Результаты и обсуждение. Исследованные образцы льняного масла состоят преимущественно из триглицеридов жирных группы омега-3 и омега-6. Для получения концентрата с повышенным содержанием жирных кислот этих групп необходимо получить этиловые эфиры жирных кислот, используя процесс переэтерификации образцов твердого жира, и льняного масла который проходит в соответствии со схемой, представленной на рис.1.

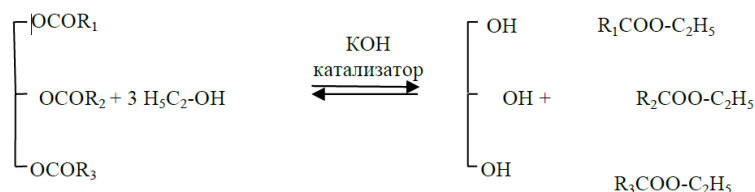


Рис.1 – Схема проведения реакции переэтерификации триглицеридов жиров и масел в присутствии катализатора.

В качестве катализатора использовали гидроксид калия, который, несмотря на некоторые технологические недостатки, а именно при взаимодействии со свободными жирными кислотами, водой и перекисными соединениями ведет к образованию солей ЖК, способствующими образованию эмульсии и соответственно к уменьшению выхода ЭЭ ЖК, обладает рядом преимуществ.

Вышеупомянутые недостатки компенсируются предварительно подготовкой образцов льняного масла, а именно рафинацией, удалением примесей воды и использованием абсолютизированного этилового спирта. Образцы масла были подготовлены для процесса переэтерификации, а именно рафинированы и обезвожены. Как видно из табл.1, в процессе рафинации удалось существенно уменьшить кислотное число в образцах масел ниже рекомендуемого параметра: до 0,66-0,72 мг КОН/г при содержании свободных жирных кислот на уровне 0,04 % во всех образцах льняного масла. Содержание воды уменьшилось в 3 раза: до 0,29-0,32%. Увеличилось относительно содержание нейтральных липидов - триглицеридов до 92,6-94,7 %, а также уменьшилось содержание амфифильных полярных фосфолипидов до 2,4-2,8 %, что связано с гидратацией последних в процессе проведения рафинации.

Табл.1 – Химический состав образцов льняного масла (ОЛМ) до и после подготовки к реакции переэтерификации.

Показатель	Образец жира (исходный/после рафинации)		
	ОЛМ 1	ОЛМ 2	ОЛМ 3
Кч, мг КОН/г	3,25/0,72	4,06/0,69	2,7/0,66
Содержание влаги, %	0,8/0,29	1,0/0,31	0,9/0,32
ПЧ, ммоль О ₂ /кг	1,50/1,65	2,10/2,21	3,10/3,36
АЧ, мг коричневого альдегида/100 г	0,25/0,34	0,75/0,91	0,08/0,26
Содержание триглицеридов, %	85,3/92,6	86,4/94,7	85,9/93,4
Содержание фосфолипидов, %	6,0/2,4	5,0/2,8	7,0/2,6
Содержание СЖК, %	2,1/0,05	3,2/0,04	1,8/0,04
Содержание холестерина, %	4,5/2,4	4,2/2,0	3,8/1,8

Следует отметить, что произошло незначительное увеличение первичных продуктов окисления во всех образцах льняного масел на 5-10 %, увеличение вторичных продуктов окисления наиболее ощутимо произошло в ОЛМ-3 в 3,25 раза, однако не превысило ПДК. В ОЛМ 1 и 2 увеличение альдегидных чисел (А4) отмечено в 1,36 и 1,21 раза соответственно.

Образцы льняного масел после рафинации были использованы в качестве сырья для получения этиловых эфиров жирных кислот. В соответствии с уравнением реакции переэтерификации (Рис.1) процесс получения этиловых эфиров жирных кислот является обратимым, стехиометрическое соотношение триглицериды: этанол составляет 15,7 %.

В результате проведения этапа (табл.1) 1 эксперимента в соответствии с матрицей плана были вычислены коэффициенты и составлено уравнение регрессии, определяющее выход ЭЭ ЖК в зависимости от параметров процесса:

$$W1 \% = 14,22 + 0,79x_1 + 132,72x_2 - 0,0076x_1^2 - 0,12x_1 \times x_2 - 85,42x_2^2 \quad (2)$$

где W1 – выход ЭЭ ЖК, %

x1 – количество гидроксида калия, % к массе льняного масла

x2 – количество АЭС, % к массе жира льняного масла

На рис.2 представлено геометрическое отображение полученной зависимости, которая наглядно показывает влияние количества вносимого гидроксида калия и АЭС на выход этиловых эфиров жирных кислот в процессе переэтерификации, а также подтверждает локализацию их оптимальных значений.

Анализ полученной модели показывает, что при увеличении количества этанола по отношению к маслу до 50 % и гидроксида калия до 0,75 % растет выход этиловых эфиров жирных кислот, а при дальнейшем увеличении внесения катализатора и этилового спирта выход снижается в результате преобладания реакции гидролиза и омыления.

Таблица 2 – Матрица проведения исследований по первому этапу проведения экспериментов

Этап 1 № опыта	X_1	X_2	$X_1 * X_2$	X_1^2	X_2^2
1.	-1,414	-1,414	2	2	2
2.	-1,414	-1	1	2	1
3.	-1,414	0	0	2	0
4.	-1,414	+1	-1	2	1
5.	-1,414	+1,414	-2	2	2
6.	-1	-1,414	1	1	2
7.	-1	-1	1	1	1
8.	-1	0	0	1	0
9.	-1	+1	-1	1	1
10.	-1	+1,414	-1	1	2
11.	0	-1,414	0	0	2
12.	0	-1	0	0	1
13.	0	0	0	0	0
14.	0	+1	0	0	1
15.	0	+1,414	0	0	2
16.	+1	-1,414	-1	1	2
17.	+1	-1	-1	1	1
18.	+1	0	0	1	0
19.	+1	+1	1	1	1
20.	+1	+1,414	1	1	2
21.	+1,414	-1,414	-2	2	2
22.	+1,414	-1	-1	2	1
23.	+1,414	0	0	2	0
24.	+1,414	+1	1	2	1
25.	+1,414	+1,414	2	2	2

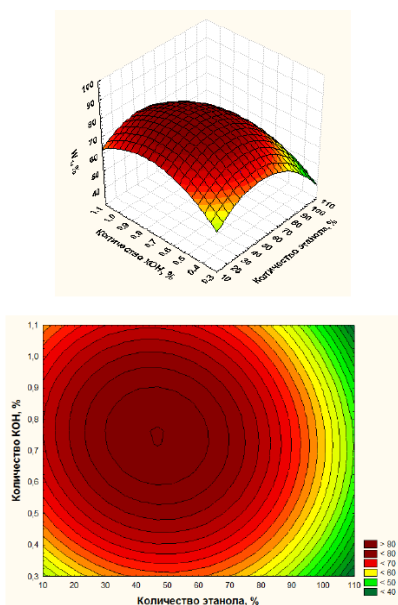


Рис.1 – Графическая зависимость выхода ЭЭ ЖК (W1) из ОЛМ в зависимости от количества гидроксида калия и АЭС при проведении процесса переэтерификации при 20°С в течение 4-х ч.

Следует отметить, что для проведения реакции переэтерификации при добавлении эквимольного соотношения абсолютизированного этилового спирта к маслу, которое составляет 15,7 %, выход конечного продукта не превышает 72 %.

В результате математической обработки уравнения W1 установлено, что максимальный выход, составляющий 92 %, возможен при условии внесения гидроксида калия в количестве 0,74 % к массе твердого жира и абсолютизированного этилового спирта в количестве 47 % к массе льняного масла.

При выявленных оптимальных концентрациях этилового спирта и гидроксида калия во втором этапе проведены эксперименты по изучению влияния температуры на выход ЭЭ ЖК. Для определения рациональных параметров проведения реакции переэтерификации: температуры и времени – в соответствии с центральным композиционным ротатабельным планом второго порядка для двух факторов были разработаны условия проведения эксперимента (табл.2).

Таблица 2

Условия проведения реакции переэтерификации в зависимости от температуры и времени проведения реакции (второй этап)

№	Наименование фактора	Размерность Параметра	Интервал варьирования	Уровень варьирования фактора					Шаг варьирования фактора
				Нижний – (-1,414)	Средний нижний (-1)	Средний (0)	Средний верхний (+1)	Верхний (+1,414)	
1	Температура	°С	20-	20	30	40	50	60	10

	а		60						
	Реакции (x ₃)								
	Время проведения реакции (x ₄)	ч	0,5-6,5	0,5	2,0	3,5	5	6,5	1,5

В соответствии с планом второго этапа (таблица 2) был составлен аналогичный первому этапу униформ-ротатабельный план второго порядка для двух факторов по изучению зависимости выхода ЭЭ ЖК (W2) от температуры (x₃) и времени (x₄) проведения реакции переэтерификации (табл.3).

Таблица 3

Матрица проведения исследований по второму этапу проведения экспериментов

Этап 1	X ₃	X ₄	X ₃ * X ₄	X ₃ ²	X ₄ ²
№ опыта					
1.	-1,414	-1,414	2	2	2
2.	-1,414	-1	1	2	1
3.	-1,414	0	0	2	0
4.	-1,414	+1	-1	2	1
5.	-1,414	+1,414	-2	2	2
6.	-1	-1,414	1	1	2
7.	-1	-1	1	1	1
8.	-1	0	0	1	0
9.	-1	+1	-1	1	1
10.	-1	+1,414	-1	1	2
11.	0	-1,414	0	0	2
12.	0	-1	0	0	1
13.	0	0	0	0	0
14.	0	+1	0	0	1
15.	0	+1,414	0	0	2
16.	+1	-1,414	-1	1	2
17.	+1	-1	-1	1	1
18.	+1	0	0	1	0
19.	+1	+1	1	1	1
20.	+1	+1,414	1	1	2
21.	+1,414	-1,414	-2	2	2
22.	+1,414	-1	-1	2	1
23.	+1,414	0	0	2	0

24.	+1,414	+1	1	2	1
25.	+1,414	+1,414	2	2	2

В результате проведения этапа 2 эксперимента в соответствии с матрицей плана были вычислены коэффициенты и составлено уравнение регрессии, определяющее выход ЭЭ ЖК в зависимости от параметров процесса:

На рис.2 представлено геометрическое отображение полученной зависимости, которая наглядно показывает влияние времени и температуры проведения реакции на выход ЭЭ ЖК в процессе переэтерификации и подтверждает локализацию их оптимальных значений.

При анализе полученной модели видно, что при повышении температуры от 20 до 40°C выход ЭЭ ЖК увеличивается от 92 до 95 %, при дальнейшем повышении температуры происходит равномерное снижение выхода ЭЭ ЖК, что связано с интенсификацией процессов гидролиза и омыления с образованием солей ЖК и других побочных реакций, приводящих к дополнительным потерям ЭЭ ЖК.

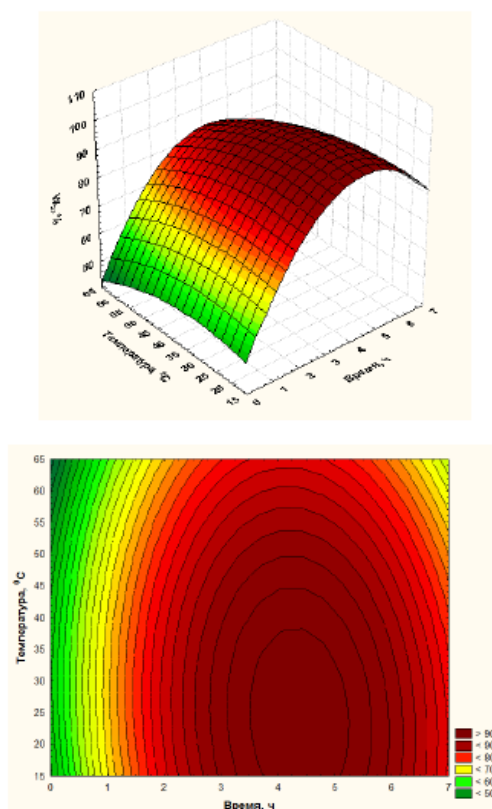


Рис.3 Графическая зависимость ЭЭ ЖК (W_2) из ОРЖ в зависимости от температуры и времени проведения процесса переэтерификации ОРЖ

В результате математической обработки уравнения W_2 выявлено, что рациональным параметром проведения процесса переэтерификации является его проведение при температуре 30°C в течение 3-х ч. Т.е. сравнительный анализ первого и второго этапов показывает, что повышение температуры с 20 до 30°C позволяет снизить время проведения процесса с 4-х до 3-х ч, при этом увеличивается выход ЭЭ ЖК с 92 до 95 %.

Выводы: В результате комплексного эксперимента и математической обработки полученных данных рекомендованы оптимальные параметры проведения реакции переэтерификации. Ими являются следующие условия: температура 30-35 °С, время 3 ч, количество вносимого гидроксида калия 0,72-0,75 % к массе льняного масла и количество абсолютизированного этилового спирта – 45-47 % к массе льняного масла.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грачев Ю.П., Плакси Ю.М. Математические методы планирования экспериментов. – М.: ДеЛи принт, 2005. – 296 с.
2. Нечаев А.П. (а) Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. / под ред. А.П. Нечаева. – СПб.: ГИОРД, 2007. – 640 с.
3. Перкель Р.Л. и др. Каталитическая переэтерификация масел и жиров / Р.Л. Перкель, Н.Л. Меламуд, Н.Ф. Васильев, Г.Н. Каспаров, А.П. Нечаев // Масложировая промышленность. – 1982. - № 9. – С. 30-34.
4. Рабинович Л.М. Гидрогенизация и переэтерификация жиров. – СПб.: ИД «Профессия», 2013. – 240 с.
5. Тютюнников Б.Н. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий. – М.: Колос, 1974. – 360 с.
6. Ипатов, Л.Г. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л.Г. Ипатов, А.А. Кочеткова, А.П. Нечаев, В.А.Тутельян. - М.: ДеЛи принт, 2009. - 395 с.
7. Окара, Л.И. Управление жирнокислотным составом и потребительскими свойствами растительных масел-смесей путем оптимизации рецептур / Л.И. Окара, К.Г. Земляк, Т.К. Каленик // Масложировая промышленность - 2009. - №2. - С.8-10.
8. Шеламова, С.А. Научно-практические аспекты технологии модификации растительных масел для жировых продуктов с функциональными свойствами: автореф. дис. ... докт. техн. наук : 05.18.06 / Шеламова Светлана Алексеевна - М., 2012. -52 с.
9. Повышение качества модифицированных жиров методами переэтерификации / У.Х. Джурсаев [и др.] // Масложировая промышленность. - 2012.- №2.-С.24-26.

- 10.Руководство по методам исследования, техно-химическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности. - Л.: ВНИИЖ,Т.П, 1965.-419 с.
- 11.Мельников, В.В. Переэтерификация: химическая или энзимная? / В.В. Мельников // Пищевая промышленность. - 2010. - № 10. - С.26-27.
- 12.Рабинович, Л.И. Переэтерификация жиров для повышения качества и биологической ценности маргариновой продукции / Л.И. Рабинович // Масложировая промышленность. - 2002. - № 1.-с. 20-21
- 13.Рабинович, Л.М. Научные принципы получения пищевых жиров с минимальным содержанием транс-изомеров / Л.М. Рабинович // Масла и жиры. 2007.-№8.-С. 16-20.
- 14.Байков В.Г. Классификация природных жиров и их химический состав. // Масла и жиры. - 2001. - № 3. - с. 1-2
- 15.Синдякова Т.А. Переэтерификация как наиболее эффективный способ модификации жиров. // Хлебопечение России. - 2010. - № 5. - с. 31-32
- 16.Qayitov Q. N. KICHIK SHAHARLAR INFRASTRUKTURASIDA IJTIMOIY SIYOSATNI RIVOJLANTIRISHNING USTUVOR JIHATLARI //ILMIY AXBOROTNOMA. – 2021. – С. 75.
- 17.Nozimjonovich K. K. et al. THE SOCIAL PROBLEM OF VIOLENCE AGAINST WOMEN IN SMALL TOWNS OF UZBEKISTAN AND WOMEN IN THEM //International Journal of Early Childhood Special Education. – 2022. – Т. 14. – №. 3.