

На правах рукописи

СОНИН Сергей Александрович



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАФИНАЦИИ  
ПОДСОЛНЕЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ РАЗРАБОТКИ  
ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ  
ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

Специальность 05.18.06 – Технология жиров, эфирных масел  
и парфюмерно-косметических продуктов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Краснодар - 2009

**Работа выполнена в Кубанском государственном технологическом университете**

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Герасименко Евгений Олегович**  
**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
**Щербаков Владимир Григорьевич**

кандидат технических наук,  
**Багалий Татьяна Михайловна**

**Ведущая организация:** Северо - Кавказский филиал Всероссийского научно-исследовательского института жиров Россельхозакадемии

Защита состоится 17 марта 2009 года в 16<sup>00</sup> ч. на заседании диссертационного совета Д 212.100.03 при Кубанском государственном технологическом университете по адресу: 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2, Г-251

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 17 февраля 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Жарко М.В.

## 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

1.1 Актуальность темы. Масложировая отрасль пищевой промышленности по значимости вырабатываемой продукции является одной из ведущих отраслей, определяющих продовольственную безопасность страны. Получение растительных масел гарантированно высокого качества не только позволит повысить их конкурентоспособность, но и обеспечить заданные потребительские свойства продуктов на их основе.

Одной из основных стадий рафинации является стадия нейтрализации, осуществляемая с целью выведения свободных жирных кислот, от которой во многом зависит качество конечного продукта - рафинированного дезодорированного масла. Основными технологическими факторами, определяющими эффективность процесса нейтрализации, являются концентрация и количество нейтрализующего реагента, которые определяются содержанием свободных жирных кислот в маслах, направляемых на нейтрализацию.

Получить рафинированное дезодорированное растительное масло высокого качества невозможно без перехода предприятий отрасли от системы выборочного контроля качества выпускаемого продукта к системе управления качеством, предусматривающей не только выявление недоброкачественной продукции, но и предупреждение ее появления. Осуществить такой переход без создания способов и средств оперативной систематической оценки показателей качества растительного масла на промежуточных стадиях его рафинации невозможно.

Обеспечить эффективную дозировку нейтрализующего реагента для партий масел высокой неоднородности возможно лишь при оперативном контроле (в непрерывном потоке) в них содержания свободных жирных кислот. Однако, до настоящего времени такой способ контроля отсутствовал.

Таким образом, для получения рафинированных дезодорированных



масел стабильного высокого качества необходима разработка способа оперативного контроля содержания свободных жирных кислот с целью совершенствования технологии их рафинации.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с НТП Минобразования РФ «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники», № Госрегистрации 01200109253 и планом НИР КубГТУ.

**1.2 Цель работы.** Целью настоящей работы является совершенствование технологии рафинации подсолнечных масел на основе разработки экспресс-метода определения содержания свободных жирных кислот.

### **1.3 Основные задачи исследования:**

- изучение, анализ и систематизация научно-технической литературы и патентной информации по теме исследования;
- обоснование выбора метода оперативного определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах;
- выбор эффективного реагента для реализации метода косвенного рН-метрического определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах;
- изучение влияния технологических режимов экстракции свободных жирных кислот из модельной системы «триацилглицерины – свободные жирные кислоты» реагентом;
- изучение влияния сопутствующих триацилглицеринам липидов на изменение величины рН системы «триацилглицерины - свободные жирные кислоты - реагент»;
- разработка метода косвенного рН - метрического определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах;
- разработка исходных данных и технического задания для создания экспресс-анализатора содержания свободных жирных кислот в растительных маслах;

- разработка рекомендаций по совершенствованию линии рафинации подсолнечных масел;
- опытно - промышленная апробация усовершенствованной технологии и оценка показателей качества рафинированных подсолнечных масел;
- оценка экономической эффективности от внедрения разработанных технологических и технических решений.

**1.4 Научная новизна работы:** На основании проведенных исследований показана эффективность оперативного контроля содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах с применением метода косвенной рН-метрии. Теоретически обоснован и впервые экспериментально определен состав реагента, позволяющего максимально экстрагировать свободные жирные кислоты из модельных систем «триацилглицерина – свободные жирные кислоты». Впервые выявлена зависимость между значением рН реакционной смеси, состоящей из триацилглицеринов, свободных жирных кислот и реагента, и содержанием в ней свободных жирных кислот. Впервые выявлены режимы, обеспечивающие эффективную экстракцию свободных жирных кислот реагентом из модельных систем «триацилглицерина – свободные жирные кислоты». Экспериментально установлено влияние кислых форм гидратируемых фосфолипидов, а именно фосфатидилсеринов и фосфатидных кислот, на значение рН реакционной смеси, состоящей из триацилглицеринов, свободных жирных кислот и реагента. Экспериментально установлена зависимость между значением рН реальных систем «подсолнечное масло - реагент» и количеством нейтрализующего агента, необходимым для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в масле.

**1.5 Практическая значимость.** Разработан метод косвенного рН-метрического определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах. Разработаны исходные данные и техническое

задание для проектирования и изготовления опытного образца промышленного анализатора содержания свободных жирных кислот в маслах, которые переданы ООО «Донавоматика», г. Волгодонск. Разработаны рекомендации по усовершенствованию технологической схемы рафинации подсолнечных масел. Разработаны исходные данные и техническое задание на проектирование автоматизированной линии рафинации подсолнечных масел.

**1.6 Реализация результатов исследования.** Разработанный метод и устройство для оперативного контроля содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах проверены в опытно-промышленных условиях ОАО «Валуйский комбинат растительных масел» на линии сепарационной рафинации масел «Альфа Лаваль».

Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанных технологических и технических решений при переработке 135 тыс. тонн подсолнечного масла составит около 15 млн. руб. в год.

**1.7 Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на 6-ой международной конференции «Масложировая индустрия – 2006» г. Санкт – Петербург, октябрь, 2006 г.; на Всероссийской конференции с международным участием «Пищевые технологии», г. Казань, апрель, 2007 г.; на 1-ой Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Научное обеспечение агропромышленного комплекса» г. Краснодар, ноябрь, 2007 г.; на 2-ом научно-практическом семинаре «Маргарины, майонезы, спреды, пищевые добавки» в рамках 15-ой международной выставки продовольственных товаров и сырья «Продэкспо-2008» г. Москва, февраль, 2008 г.; на Всероссийской конференции аспирантов и студентов «Пищевые продукты и здоровье человека», КемТИПП, апрель, 2008 г.; на I-ой Межведомственной научно-практической конференции «Товароведение, экспертиза и технология продовольственных товаров», МГУПП, апрель, 2008 г.; на 5-ой Международной конференции «Масложировой комплекс

России: новые аспекты развития», г. Москва, Международная промышленная академия, июнь 2008 г.

**1.8 Публикации.** По материалам выполненных исследований опубликовано 2 научных статьи, в том числе 1 в журнале, рекомендованном ВАК, 6 тезисов докладов и получено 1 решение о выдаче патента РФ на изобретение.

**1.9 Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, аналитического обзора методической части, экспериментальной части, содержащей 7 разделов, раздела по опытно-промышленным испытаниям, выводов и предложений, списка литературы и 9 приложений. Основная часть изложена на 115 страницах машинописного текста, включает 8 таблиц, 13 рисунков. Список литературы включает 124 наименования на русском и иностранном языках.

## **2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**2.1 Методы исследования.** При проведении экспериментальных исследований использовали стандартные методики, рекомендуемые ВНИИЖ.

Для приготовления модельных систем «триацилглицерины – свободные жирные кислоты» использовали подсолнечное рафинированное дезодорированное масло сорта «Премиум» и смесь свободных жирных кислот, выделенных из нерафинированных подсолнечных масел.

Для контроля содержания свободных жирных кислот в модельных системах и в реальных маслах использовали метод определения кислотного числа по ГОСТ Р 52110 – 2003.

Эффективность процесса рафинации оценивали по значениям коэффициента нейтрализации.

Для приготовления модельных систем «триацилглицерины – сопутствующие вещества – свободные жирные кислоты» гидратируемые и

негидратируемые фракции фосфолипидов и неомыляемые липиды извлекали из нерафинированных подсолнечных масел, используя комплекс методов, позволяющих максимально сохранить их нативные свойства.

Степень дисперсности анализируемой системы определяли, используя метод динамической фотосъемки с предварительным окрашиванием фаз водорастворимым (фуксин) и маслорастворимым (судан III) красителями.

Измерение значений pH реакционной смеси проводили на pH-метре АНИОН 4100 (класс точности 0,05).

Оценку результатов и их статистической достоверности осуществляли с использованием прикладных программ «MathCAD» и «Statistica».

На рисунке 1 приведена структурная схема исследования.

**2.2 Характеристика объектов исследования.** Анализ имеющихся данных по опыту эксплуатации отечественных и зарубежных линий рафинации растительных масел показывает, что основными технологическими факторами, определяющими эффективность процесса нейтрализации свободных жирных кислот являются концентрация и количество нейтрализующего агента, при этом необходимое количество нейтрализующего агента зависит от содержания свободных жирных кислот в масле, направляемом на нейтрализацию. Отсутствие оперативного способа контроля содержания свободных жирных кислот в маслах не позволяет осуществлять подачу необходимого и достаточного количества нейтрализующего агента, что приводит к снижению качества нейтрализованного масла, а также к увеличению степени омыления триацилглицеринов (нейтрального жира), то есть к снижению выхода нейтрализованного масла.

Анализ данных, представленных в таблице 1, показывает, что при увеличении кислотного числа масла, направляемого на нейтрализацию, недостаток нейтрализующего агента приводит к увеличению кислотного





Рисунок 1 – Структурная схема исследования

Таблица 1 – Оценка эффективности процесса нейтрализации подсолнечных масел

Время отбора проб	Кислотное число масла, мгКОН/г		Коэффициент нейтрализации	Количество нейтрализующего агента, % к массе масла	
	Гидратированного	Нейтрализованного, промытого и высушенного		Фактическое	Необходимое
В начальный период работы линии	2,73	0,12	1,51	1,77	1,79
В процессе работы, часы:					
3	2,25	0,16	2,23	1,74	1,47
6	2,54	0,20	1,48	1,44	1,66
9	2,71	0,16	1,53	1,64	1,77
12	2,58	0,13	2,11	1,82	1,69
15	2,83	0,25	1,48	1,64	1,85
18	2,91	0,15	1,55	1,83	1,90
21	2,04	0,11	2,58	1,90	1,33
24	2,27	0,13	1,88	1,60	1,48

числа нейтрализованного масла. Снижение кислотного числа масла, направляемого на нейтрализацию, при постоянном количестве нейтрализующего агента обуславливает увеличение степени омыления нейтрального жира, что, в свою очередь, приводит к нежелательному увеличению коэффициента нейтрализации, характеризующего экономическую эффективность процесса.

Следует отметить также факт, что повышение кислотного числа нейтрализованного масла, вызванное нарушением в системе приготовления и дозирования раствора нейтрализующего реагента может быть зафиксировано не ранее, чем через регламентированное время отбора проб, то есть через 1-2 часа, что приведет к снижению эффективности последующих стадий рафинации масла.

Полученные данные позволяют сделать вывод о необходимости разработки оперативного метода контроля содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах.

**2.3 Обоснование выбора метода определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах.** Одним из широко применяемых методов определения содержания свободных жирных кислот в растительных маслах является метод титриметрии, реализуемый с визуальной или потенциометрической регистрацией конечной точки титрования. Недостатками такого метода являются, во-первых, большое количество подготовительных операций, а, во-вторых, отсутствие возможности оперативного контроля содержания свободных жирных кислот в потоке и, следовательно, невозможности автоматизированного управления процессом нейтрализации растительных масел.

Наиболее перспективным методом определения содержания свободных жирных кислот в пищевых объектах является метод рН – метрии, реализуемый путем прямых или косвенных измерений значения рН исследуемой системы.

Однако, учитывая, что свободные жирные кислоты, содержащиеся в растительных маслах, имеют низкую степень диссоциации, то есть относятся к слабым кислотам, определение их содержания в маслах методом

прямого измерения значения рН не представляется возможным.

Учитывая это, изучали возможность определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах методом косвенной рН-метрии путем измерения значений рН специальной реакционной смеси.

**2.4 Изучение возможности использования метода косвенной рН-метрии для определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах.** Известно, что при взаимодействии слабой кислоты

(НАн) со слабым основанием (В), взятом в большем избытке по сравнению с кислотой, в реакционной смеси будет протекать следующая реакция:



при этом значение рН реакционной смеси будет зависеть от содержания в ней кислоты:

$$\text{рН} = \text{А} - \lg C_{\text{НАн}}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{НАн}}$  – содержание кислоты в реакционной смеси, М/дм<sup>3</sup>;

А – константа, зависящая от ионной силы и температуры реакционной смеси.

Однако, для осуществления указанной реакции с целью определения содержания свободных жирных кислот в растительном масле свободные жирные кислоты необходимо предварительно экстрагировать специальным реагентом, содержащим слабое основание.

При выборе реагента руководствовались следующими требованиями:

- обеспечение максимальной степени экстрагирования свободных жирных кислот из масла;
- обеспечение минимальной степени экстрагирования триацилглицеринов и других сопутствующих веществ.

Для снижения ошибки определения значения рН реакционной смеси, связанной с колебанием ее ионной силы в зависимости от содержания свободных жирных кислот, в состав реагента для поддержания постоянной ионной силы вводили инертную соль.

На основании анализа научно-технической литературы и патентной информации, а также результатов предварительных опытов в качестве специального реагента для экстрагирования свободных жирных кислот был

выбран водный раствор изопропилового спирта (*i*-PrOH), в качестве слабого основания – триэаноламин (ТЭА), а в качестве инертной соли – нитрата калия ( $KNO_3$ ).

Для обеспечения движущей силы процесса экстракции соотношение исследуемый образец – реагент (экстрагент) было выбрано 1:10.

Учитывая, что концентрация слабого основания в реакционной смеси должна превышать концентрацию кислоты, при максимальной концентрации свободных жирных кислот в подсолнечных маслах до  $0,1 M/dm^3$  (кислотное число до 6 мгКОН/г) была выбрана концентрация триэаноламина равная  $0,2 M/dm^3$ . В этом случае при соотношении «масло – специальный реагент», равном 1:10, в реакционной смеси будет обеспечено двадцатикратное превышение концентрации триэаноламина по сравнению с концентрацией жирных кислот.

Предварительными опытами было установлено, что инертную соль ( $KNO_3$ ) необходимо вводить в количестве, обеспечивающем ее концентрацию в реагенте  $0,02 M/dm^3$ .

Для определения концентрации водного раствора изопропилового спирта, обеспечивающей максимальную степень экстракции свободных жирных кислот реагентом при минимальной степени экстракции триацилглицеринов, готовили модельные системы «триацилглицерины – свободные жирные кислоты». Экстракцию свободных жирных кислот из модельных систем осуществляли до установления равновесия при следующих режимах: температура экстракции –  $25^\circ C$ ; соотношение «модельная система – специальный реагент» - 1:10, что обеспечивает требуемый избыток содержания триэаноламина по сравнению с содержанием свободных жирных кислот (рисунок 2).

Таким образом, на основании проведенных исследований был предложен следующий состав реагента:  $0,2 M$  ТЭА и  $0,02 M KNO_3$  в 50%-ном водном растворе изопропилового спирта (*i*-PrOH).



Рисунок 2 – Влияние концентрации водного раствора изопропилового спирта на степень экстракции:

- 1 – свободных жирных кислот;
- 2 – триацилглицеринов

Как видно из рисунка, максимальная степень экстракции свободных жирных кислот (95%) достигается при концентрации водного раствора изопропилового спирта равной 50%. При этом степень экстракции триацилглицеринов не превышает 7%.

Для определения содержания свободных жирных кислот исследовали модельные системы с применением разработанного реагента путем измерения pH образовавшейся реакционной смеси. В этом случае будет справедливо уравнение:

$$pH = A_1 - \lg C_{RCOOH}, \quad (3)$$

где  $A_1$  – константа, зависящая только от температуры реакционной смеси, так как для поддержания постоянной ионной силы в реагенте присутствует инертная соль.

$C_{RCOOH}$  – концентрация свободных жирных кислот в исследуемой системе,  $M/dm^3$ .

Для расчета содержания свободных жирных кислот использовали уравнение:

$$C_{RCOOH} = 10^{(A_1 - pH)}, \quad (4)$$

В дальнейших расчетах содержание свободных жирных кислот в подсолнечных маслах выражали в процентах. Для проверки эффективности

предложенного реагента исследовали изменение значения pH реакционной смеси после проведения экстракции модельных систем «триацилглицерины – свободные жирные кислоты», содержащих свободные жирные кислоты в количестве от 0,025 до 3%. Экстракцию проводили при температуре 25°C и соотношении «модельная система : реагент» - 1:10 до установления равновесия. Параллельно определяли значение pH реакционной смеси при добавлении смеси жирных кислот непосредственно в реагент в количестве от 0,0025 до 0,3% к массе реагента.

Показано (рисунок 3), что в обоих случаях зависимость pH от величины ( $-\lg C_{\text{RCOOH}}$ ) имеет линейный характер.

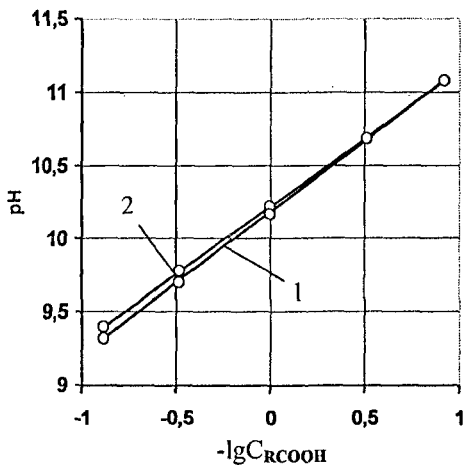


Рисунок 3 – Влияние свободных жирных кислот на значение pH реакционной смеси:

- 1 – при добавлении жирных кислот в реагент;
- 2 – после экстракции свободных жирных кислот из модельных систем «триацилглицерины – свободные жирные кислоты»

Более высокие значения pH реакционной смеси при экстракции жирных кислот специальным реагентом из модельных систем по сравнению с непосредственным добавлением жирных кислот в специальный реагент объясняются неполной экстракцией жирных кислот реагентом после достижения равновесия (степень экстракции достигает 95%).

**2.6 Изучение влияния технологических режимов на эффективность экстракции свободных жирных кислот из модельных систем «триацилглицерины – свободные жирные кислоты» реагентом.** Для изучения влияния технологических режимов на

эффективность экстракции определяли условия, обеспечивающие максимальную степень и скорость экстракции свободных жирных кислот специальным реагентом из модельных систем. При перемешивании модельной системы с реагентом образуются две жидкие несмешивающиеся фазы, при этом дисперсионной средой является реагент, а дисперсной фазой модельная система. Известно, что для двух несмешивающихся фаз скорость экстракции веществ из одной фазы в другую будет определяться вязкостью системы, площадью поверхности диффузионного массообмена и гидродинамикой процесса.

Предварительными исследованиями было установлено, что при температуре более  $30^{\circ}\text{C}$  повышается степень экстракции триацилглицеринов специальным реагентом, поэтому все последующие эксперименты проводили при температуре  $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

Площадь поверхности диффузионного массообмена определяется размером частиц дисперсной фазы. Однако, экспериментально было установлено, что для обеспечения ионного обмена в межэлектродном пространстве с целью определения значения pH реакционной среды размер частиц дисперсной фазы не должен быть менее 5 мкм, т.к. при уменьшении размеров частиц образуется эмульсия, что приводит к погрешности измерения значения pH реакционной смеси.

Учитывая это условие, определяли гидродинамические режимы, обеспечивающие эффективный размер частиц дисперсной фазы. Результаты эксперимента представлены на рисунке 4.

Как видно из рисунка, интенсивность перемешивания фаз (реакционной смеси) не должна превышать  $Re_m=4000$ . Приведенные значения  $Re_m$  применимы для цилиндрических реакторов диаметром от 20 до 50 мм с лопастной мешалкой.

С целью определения степени и скорости экстракции свободных жирных кислот при установленных гидродинамических режимах исследовали кинетические характеристики процесса экстракции.



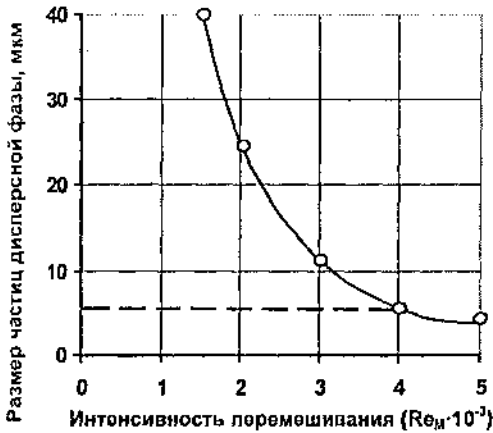


Рисунок 4. — Влияние интенсивности перемешивания реакционной смеси на размер частиц дисперсной фазы

Экспериментально установлено, что время экстракции свободных жирных кислот при выбранных гидродинамических режимах составляет 120 с (рисунок 5), при этом обеспечивается степень экстракции – 95%.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены эффективные режимы для экстракции свободных жирных кислот из модельной системы разработанным реагентом: объемное соотношение «модельная система : реагент» - 1:10, температура – 30°C, интенсивность перемешивания –  $Re_m=4000$ , время экстракции – 120 с.

Учитывая, что в реальных подсолнечных маслах присутствуют сопутствующие триацилглицеринам вещества, изучали их влияние на

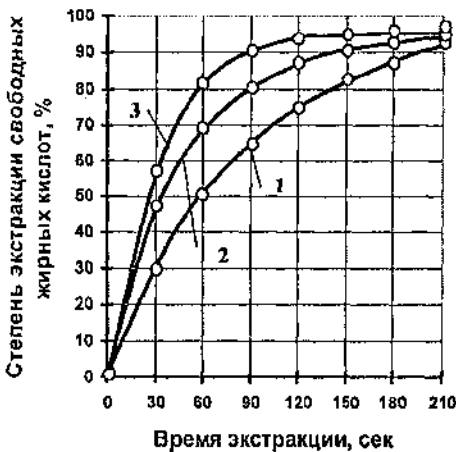


Рисунок 5 – Влияние времени экстракции и гидродинамических режимов на степень и скорость экстракции свободных жирных кислот при 30°C:

1 –  $Re_m=2000$ ;

2 –  $Re_m=3000$ ;

3 –  $Re_m=4000$

погрешность косвенной рН-метрии при определении содержания свободных жирных кислот.

**2.7 Исследование влияния фосфолипидов на погрешность измерения значения рН реакционной смеси.** Для оценки влияния фосфолипидов на погрешность измерения рН реакционной смеси исследовали величину изменения рН реакционной смеси «триацилглицерины – свободные жирные кислоты – реагент» при внесении в нее индивидуальных групп гидратируемых и негидратируемых фосфолипидов выделенных из подсолнечных масел. На рисунке 6 приведены данные по влиянию концентрации индивидуальных групп гидратируемых фосфолипидов на изменение значения рН реакционной смеси.

Показано, что из исследуемых индивидуальных групп гидратируемых фосфолипидов влияние на значение рН реакционной смеси оказывают фосфатидные кислоты и фосфатидилсерины, которые проявляют кислые свойства. Внесение в реакционную смесь указанных групп фосфолипидов приводит к снижению значения рН реакционной смеси в результате взаимодействия протонов карбоксильной группы фосфатидилсеринов и

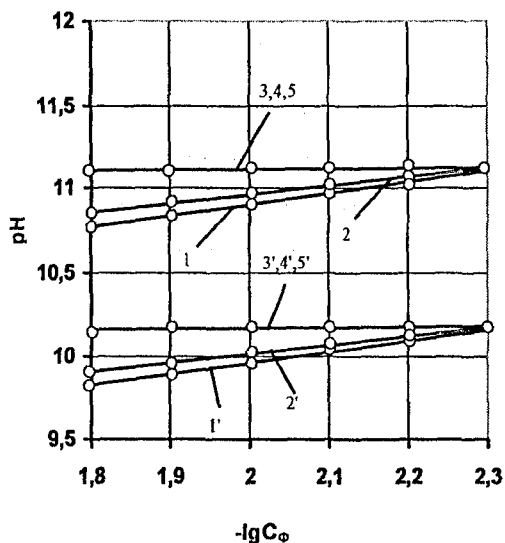


Рисунок 6 - Влияние концентрации гидратируемых групп фосфолипидов ( $C_{\phi}$ ) на значение рН реакционной смеси:

- 1 – фосфатидные кислоты;
- 2 – фосфатидилсерины;
- 3 – фосфатидилхолины;
- 4 – фосфатидилэтаноламины;
- 5 – фосфатидилинозитолы;
- 1,2,3,4,5 – Системы, содержащие 0,1% свободных жирных кислот;
- 1', 2', 3', 4',5' – Системы, содержащие 1,5% свободных жирных кислот

пропонов гидроксильной группы фосфатидных кислот с триэтаноломином.

Следует отметить, что влияние индивидуальных групп негидратируемых фосфолипидов, в том числе фосфатидных кислот и фосфатидилсеринов, в количествах, характерных для реальных подсолнечных масел, на значение pH реакционной смеси статистически незначимо. Это можно объяснить тем, что указанные группы фосфолипидов присутствуют в подсолнечных маслах в виде сложных комплексных соединений с ионами двух – и трехвалентных металлов, углеводами, алифатическими спиртами и стеролами.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что влияние негидратируемых фосфолипидов, содержащихся в гидратированных маслах, на погрешность измерения pH реакционной смеси «триацилглицерины – свободные жирные кислоты – реагент», то есть на погрешность определения содержания свободных жирных кислот незначимо.

Для оценки влияния фосфолипидов, содержащихся в нерафинированном подсолнечном масле, на значение pH реакционной смеси в модельную систему «триацилглицерины – свободные жирные кислоты» до ее экстракции реагентом вводили сумму гидратируемых и негидратируемых фосфолипидов, выделенных из нерафинированного подсолнечного масла, в количестве от 0,4% до 1,0 %, а затем измеряли значение pH реакционной смеси.

На рисунке 7 приведены зависимости, отражающие влияние суммы гидратируемых и негидратируемых фосфолипидов, выделенных из нерафинированного подсолнечного масла, на значение pH реакционной смеси.

Из приведенных на рисунке 7 зависимостей видно, что в нерафинированных подсолнечных маслах (кислотное число  $\geq 1$  мгКОН/г) погрешность определения содержания свободных жирных кислот, обусловленная присутствием фосфолипидов, а именно, их гидратируемых форм, обладающих кислыми свойствами, не превышает 2%.

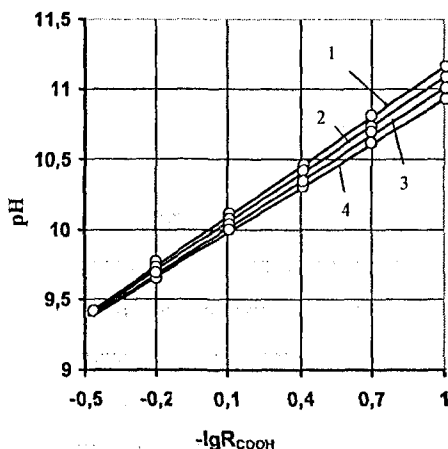


Рисунок 7 – Влияние количества гидратируемых и негидратируемых фосфолипидов в системе «ТАГ-СЖК» на значение pH реакционной смеси:

- 1 – без введения фосфолипидов (контроль);
- 2 – 0,4%;
- 3 – 0,7%;
- 4 – 1,0%

### 2.8 Изучение влияния неомыляемых липидов на погрешность измерения значения pH реакционной смеси.

В составе неомыляемых липидов подсолнечного масла преобладают стеролы, алифатические спирты воски и углеводороды, при этом их содержание в маслах варьируется в интервале от 0,20 до 1,25 %.

Учитывая это, при изучении модельных систем «триацилглицерин – неомыляемые липиды – свободные жирные кислоты» массовую долю неомыляемых липидов варьировали в интервале 0,20 – 1,25 %. Установлено, что влияние неомыляемых липидов на значение pH реакционной смеси после экстракции модельной системы статистически незначимо.

### 2.8 Разработка метода оперативного контроля содержания свободных жирных кислот в маслах.

Выполненные исследования позволили разработать метод оперативного контроля содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах. Метод заключается в смешивании ( $Re_m=4000$ ) исследуемого образца подсолнечного масла с реагентом при температуре  $30^{\circ}\text{C}$  в течение 120 с, последующем измерении значения pH реакционной смеси и расчете содержания свободных жирных кислот в исследуемом образце по формуле (4).

Чувствительность метода составляет 0,025% (0,05 мг КОН/г). Сравнительная оценка метрологических характеристик разработанного метода и известных методов определения содержания свободных жирных

кислот в растительных маслах (кислотного числа) приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная оценка метрологических характеристик методов

Метод определения кислотного числа	Границы погрешностей			
	Абсолютной, мг КОН/г			Относительной, %
	Интервал значений кислотного числа, мг КОН/г			
	До 0,2	0,2-0,4	0,4-1,0	1,0-6,0
Разработанный	0,015	0,040	0,050	5
Титриметрический с визуальной индикацией (ГОСТ Р 52110 - 2003)	0,020	0,080	0,100	7
Титриметрический с потенциометрической индикацией (ГОСТ Р 52110-2003)	Не определяется	0,060		7

На основании полученных данных разработана схема поточного анализатора определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечном масле и изготовлен опытный образец (рисунок 8).

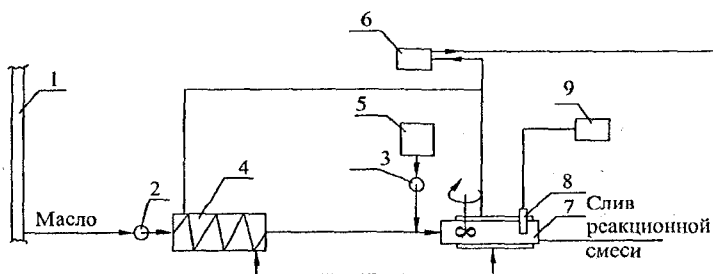


Рисунок 8 – Принципиальная схема поточного анализатора определения содержания свободных жирных кислот: 1 – масляный трубопровод; 2 – насос – дозатор; 3 – насос; 4 – теплообменник; 5 – емкость с реагентом; 6 – термостат; 7 – экстрактор; 8 – датчик pH; 9 – процессор

На рисунке 9 приведена зависимость количества нейтрализующего агента, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, от величины рН реакционной смеси.

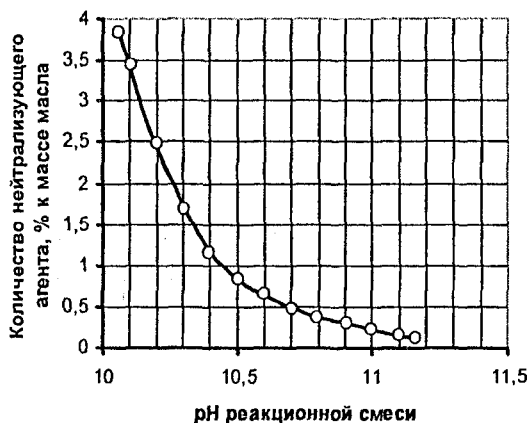


Рисунок 9 – Зависимость количества нейтрализующего агента (водный раствор NaOH 120 г/дм<sup>3</sup>) от значения рН реакционной смеси

**2.9 Совершенствование технологической схемы рафинации подсолнечных масел.** Промышленную апробацию разработанного метода определения содержания свободных жирных кислот осуществляли на сепарационной линии нейтрализации с двукратной промывкой и сушкой (рисунок 10).

В усовершенствованной технологической схеме контроль содержания свободных жирных кислот в масле, поступающем на нейтрализацию, и в нейтрализованном масле, осуществлялся поточными анализаторами кислотности 3 и 4. Информация о расходах масла и нейтрализующего агента, о содержании свободных жирных кислот в масле до и после процесса нейтрализации поступала на контроллер 17.

Из контроллера управляющий сигнал поступал на насос-дозатор 9, посредством которого осуществлялась подача расчетного количества нейтрализующего агента в зависимости от содержания свободных жирных кислот в масле, поступающем на нейтрализацию.

Контроль за соотношением потоков масла, поступающего на нейтрализацию, и нейтрализующего реагента осуществлялся посредством расходомеров 5 и 6 соединенных с контроллером.

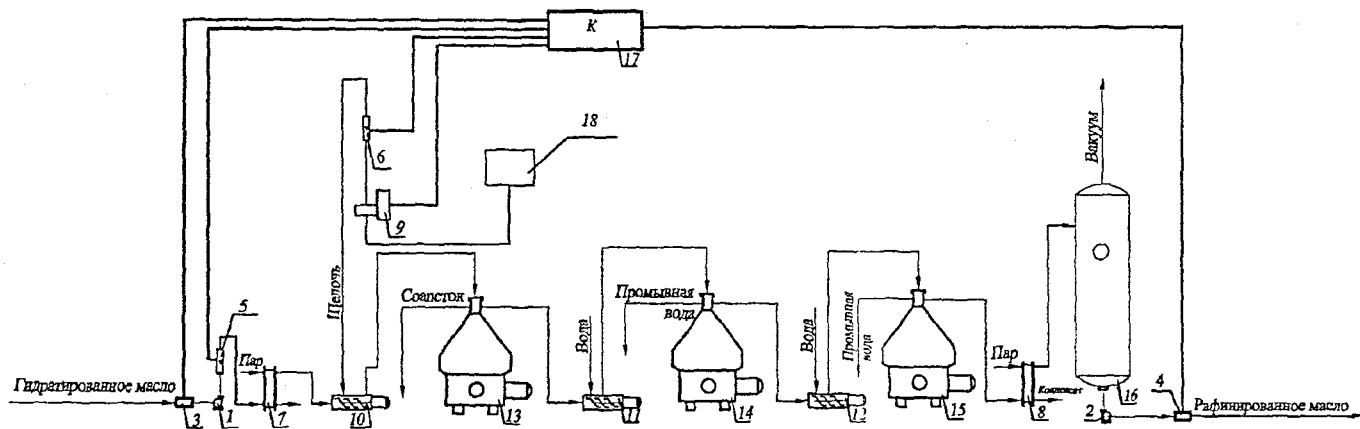


Рисунок 10 – Усовершенствованная схема рафинации подсолнечных масел: 1,2 – насос; 3,4 – поточный экспресс-анализатор содержания свободных жирных кислот; 5,6 – расходомер; 7,8 – пластинчатый теплообменник; 9 – насос-дозатор; 10,11,12 – смеситель; 13,14,15 – сепаратор; 16 – вакуум сушильный аппарат; 17 – контроллер, 18 – емкость нейтрализующего агента

Расчетное количество нейтрализующего агента в зависимости от содержания свободных жирных кислот, задавалось контроллеру программно, исходя из значения pH реакционной смеси.

**2.10 Опытнo-промышленные испытания усовершенствованной технологической схемы.** Апробацию усовершенствованной технологической схемы проводили на ОАО «Валуйский комбинат растительных масел».

Показатели качества рафинированных подсолнечных масел, полученных по существующей и усовершенствованной технологиям, приведены в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, усовершенствованная технология позволяет не только повысить показатели качества рафинированного масла, но и увеличить его выход за счет снижения степени омыления нейтрального жира. Также следует отметить улучшение соотношения соотношение нейтральный жир – жирные кислоты в соапстоке.

На основании проведенных исследований разработаны рекомендации по совершенствованию технологии рафинации подсолнечных масел. На основании указанных рекомендации разработана технологическая инструкция на производство рафинированных подсолнечных масел.

Таблица 3 – Показатели качества рафинированных подсолнечных масел и соапстоков

Наименование показателя	Значение показателя	
	Существующая технология	Усовершенствованная технология
Гидратированное масло		
Кислотное число, мг КОН/г	2,15-2,73	2,15-2,73
Рафинированное масло		
Кислотное число, мг КОН/г	0,15-0,20	0,10-0,11
Соапсток:		
Массовая доля общего жира, %	18-22	18-22
Соотношение нейтральный жир:жирные кислоты	(1:1)÷(1:1,2)	(1:1,6)÷ (1:2,1)
Кoeffициент нейтрализации	1,81-1,97	1,47-1,53
Выход рафинированного масла, %	96,48-96,88	97,11 – 97,51



## ВЫВОДЫ

1. Проведенный анализ эффективности процесса нейтрализации свободных жирных кислот в растительных маслах показал, что значимым критерием, определяющим эффективность этого процесса, является соотношение между содержанием свободных жирных кислот в масле, поступающем на нейтрализацию, и количеством нейтрализующего агента, при этом уменьшение соотношения от расчетного значения приводят к ухудшению качества масла, а увеличение - к возрастанию коэффициента нейтрализации, характеризующего выход масла.

2. Установлено, что при смешении подсолнечного масла со специально разработанным реагентом, (0,2M ТЭА+ 0,02M  $\text{KNO}_3$  в 50% $\text{H}_2\text{O}$ +50% i-PrOH) происходит экстракция свободных жирных кислот в реагент, при этом pH реакционной смеси «масло-реагент» находится в функциональной зависимости от содержания свободных жирных кислот в подсолнечном масле.

3. Для интенсификации экстракции процесс следует осуществлять при температуре 30<sup>0</sup>С и гидродинамическом режиме, характеризуемом критерием  $Re_m=4000$ , при этом степень экстракции свободных жирных кислот реагентом достигает 95%. Показано, что при  $Re_m>4000$  наблюдается эмульгирование системы, что затрудняет измерение pH реакционной смеси.

4. Кислые формы гидратуемых фосфолипидов, а именно фосфатидилсерин и фосфатидные кислоты, содержащиеся в подсолнечных маслах в количестве 0,1-0,2%, снижают значение pH реакционной смеси «подсолнечное масло – реагент», при этом погрешность определения содержания свободных жирных кислот не превышает 5%.

5. Влияние негидратуемых форм фосфолипидов и других сопутствующих липидов, содержащихся в подсолнечных маслах на результат определения содержания свободных жирных кислот по разработанному методу статистически незначимо.

6. На основании проведенных исследований разработан оперативный метод определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных

маслах, основывающийся на измерении рН реакционной смеси «подсолнечное масло - реагент», заключающийся в смешивании образца исследуемого масла с реагентом в соотношении 1:10, экстракции свободных жирных кислот в течение 120 с при температуре  $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и при перемешивании ( $Re_{\text{н}}=4000$ ), последующем измерении рН реакционной смеси и расчете содержания свободных жирных кислот в исследуемом масле по формуле.

7. Разработан метод косвенного рН-метрического определения содержания свободных жирных кислот в подсолнечных маслах. Разработаны исходные данные и техническое задание для проектирования и изготовления опытного образца и изготовлен опытный образец поточного экспресс - анализатора содержания свободных жирных кислот в подсолнечном масле.

8. Использование усовершенствованной технологической схемы с системой регулирования подачи нейтрализующего реагента и контролем кислотного числа нерафинированных и нейтрализованных масел позволит стабилизировать качество получаемого масла и увеличить его выход.

9. Ожидаемый экономический эффект от внедрения разработанных технологических и технических решений при переработке 135 тыс. тонн подсолнечного масла составит около 15 млн. руб. в год.

#### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Сонин С.А. Контроль и управление качеством при производстве жировых продуктов / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Брикота Т.Б. //Известия вузов. Пищевая технология. – Краснодар: 2008. - №2. С. 103-104.

2. Сонин С.А. Разработка экспресс - методов оценки качества жировых продукт / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Корнена Е.П., Шаззо А. А. // Специализированный журнал «Масла и жиры», Москва: 2008. - № 10. - С. 4-5.

3. Сонин С.А. Способ определения кислотного числа масла или жира / Решение о выдаче патента по заявке № 2007111187/13. От 2008.10.10 // Сонин С.А., Герасименко Е.О., Маркова Т.Р. и др.

4. Сонин С.А. Рафинация растительных масел. Проблемы и решения / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Корнена Е.П. // Материалы 6-ой международной конференции «Масложировая индустрия - 2006», г. Санкт – Петербург, ВНИИЖ, 2006 г.

5. Сонин С.А. Разработка рН-метрического метода контроля содержания свободных жирных кислот в растительных маслах / Сонин С.А.,

Герасименко Е.О., Юхвид И.М., Трофимова С.А., Бутина Е.А. // *Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Пищевые технологии» на базе факультета Пищевой инженерии Казанского государственного технологического университета*, г. Казань, апрель 2007г.

6. Сонин С.А. Разработка инструментального метода контроля содержания свободных жирных кислот на основе рН - метрии / Сонин С.А., Белина Н.Н. // *Материалы I Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «Научное обеспечение агропромышленного комплекса»*, г. Краснодар, ноябрь 2007г.

7. Сонин С.А. Контроль и управление качеством пищевых жиров / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Корнева Е.П., Пащенко В.П. // *Материалы 2-ого научно-практического семинара «Маргарины, майонезы, спреды, пищевые добавки» в рамках 15-ой международной выставки продтоваров и сырья «Продэкспо-2008»*, г. Москва, февраль 2008г.

8. Сонин С.А. Разработка экспресс-способа определения содержания свободных жирных кислот в жировых продуктах / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Белина Н.Н. // *Материалы I –ой Межведомственной научно-практической конференции «Готоведение, экспертиза и технология продовольственных товаров»*, МГУПП, г. Москва, апрель 2008г.

9. Сонин С.А. Разработка экспресс- методов оценки качества жировых продуктов / Сонин С.А., Герасименко Е.О., Корнева Е.П., Шаззо А.А. // *Материалы 5 – ой Международной конференции «Масложировой комплекс России: новые аспекты развития»*, г. Москва, Международная промышленная академия, июнь 2008г.

---

Подписано в печать 16.02.09. Печать трафаретная.

Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,36. Тираж 100 экз. Заказ № 120.

Отпечатано в ООО «Издательский Дом-ЮГ»

350072, г. Краснодар, ул. Московская 2, корп. «В», оф. В-120, тел. 8-918-41-50-571