

УДК 665.3:665.124

ББК 35.782

И-29

**Бутина Елена Александровна**, доктор технических наук, профессор; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Герасименко Евгений Олегович**, доктор технических наук, профессор; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Дубровская Ирина Александровна**, кандидат технических наук; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: [butina elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Калманович Светлана Александровна**, доктор технических наук, профессор; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: [butina elena@mail.ru](mailto:butina elena@mail.ru);

**Красавцев Евгений Борисович**, кандидат экономических наук; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: [butina elena@mail.ru](mailto:butina elena@mail.ru)

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ МИНОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОГОНОВ  
ДИСТИЛЛЯЦИОННОЙ РАФИНАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНЫХ МАСЕЛ  
(рецензирована)**

*Работа посвящена идентификации и исследованию химического состава минорных компонентов погонов дистилляционной рафинации подсолнечных масел, получаемых крупными российскими маслоперерабатывающими предприятиями. Проведена идентификация минорных компонентов неомыляемой фракции, среди которых обнаружены азотсодержащие вещества, углеводороды и продукты окисления. Указанные компоненты обладают разной степенью летучести, обуславливают темный цвет погонов и оказывают негативное влияние на эффективность процессов разделения погонов на составляющие компоненты. На основании анализа полученных результатов сделан вывод о том, что для эффективной переработки погонов дистилляции с целью получения очищенных жирных кислот и концентратов ценных веществ неомыляемой фракции, следует осуществлять процесс предварительного удаления нежелательных минорных компонентов.*

**Ключевые слова:** *погоны дистилляционной рафинации, вторичные ресурсы, минорные компоненты.*

**Butina Elena Alexandrovna**, Doctor of Technical Sciences, professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE "Kuban State Technological University"; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Gerasimenko Evgeny Olegovich**, Doctor of Technical Sciences, professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE "Kuban State Technological University"; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Dubrovskaya Irina Alexandrovna**, Candidate of Technical Sciences; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE "Kuban State Technological University"; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Kalmanovich Svetlana Alexandrovna**, Doctor of Technical Sciences, Professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE "Kuban State Technological University"; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru);

**Krasavtsev Evgeniy Borisovich**, Candidate of Economic Sciences; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE "Kuban State Technological University"; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: [butina\\_elena@mail.ru](mailto:butina_elena@mail.ru).

## **IDENTIFICATION OF MINOR DISTILLATE COMPONENTS OF SUNFLOWER OIL REFINING**

(reviewed)

*The research is devoted to the identification and investigation of the chemical composition of the minor components of distillation refining cuts of sunflower oils obtained by large Russian oil refineries. Minor components of the nonsaponifying fraction have been identified, among which the nitrogen containing substances, hydrocarbons and oxidation products are found. These components have varying degrees of volatility, cause a dark color of the distillates and have a negative effect on the efficiency of the processes of dividing the distillate cuts into constituent components. On the basis of the analysis of the results obtained, it's been concluded that for effective processing of distillation cuts in order to obtain purified fatty acids and concentrates of valuable substances of the nonsaponifiable fraction, a process of preliminary removal of undesirable minor components should be carried out.*

**Key words:** *distillation refining cuts, secondary resources, minor components.*

### **Введение.**

Погоны дистилляционной рафинации, получаемые при переработке одной из основных для агропромышленного комплекса РФ масличной культуры – семян подсолнечника наряду с жирными кислотами содержат существенные количества природных биологически активных веществ, таких, как эссенциальные жирные кислоты, токоферолы (в том числе витамин Е), и фитостерины [1].

Учитывая это, в ряде зарубежных стран погоны дистилляционной рафинации растительных масел используются в качестве сырья для получения натуральных жирных кислот и концентратов ценных веществ неомыляемой фракции, таких как фитостеролы и токоферолы [2, 3].

Согласно литературным данным погоны дистилляционной рафинации растительных масел, содержат в среднем 60% свободных жирных кислот; 6% токоферолов; 7,5 % фитостеролов и их эфиров и около 10 % различных минорных компонентов [4]. Группа минорных компонентов включает разнообразные неидентифицированные вещества, в том числе представляющие собой продукты термической дегградации и окислительной деструкции липидов и сопутствующих веществ, присутствующих в исходных растительных маслах. Присутствие этих веществ в составе погонов существенно затрудняет процесс их переработки с целью выделения отдельных компонентов в виде самостоятельных продуктов [4].

В Российской Федерации объем погонов дистилляционной рафинации растительных масел, производимых предприятиями масложирового комплекса, составляет около 7000 т в год [5]. Однако, получаемые погоны дистилляционной рафинации в основном используются в технических или кормовых целях и не подвергаются глубокой технологической переработке [1, 6].

Учитывая перспективность использования погонов дистилляционной рафинации растительных масел в качестве сырья для выделения ценных веществ, актуальным является идентификации минорных компонентов с целью разработки эффективных методов их удаления.

**Материалы и методы.** В качестве объектов исследования использовали образцы погонов дистилляции подсолнечных масел, полученные на различных маслоперерабатывающих предприятиях РФ.

Кислотное число погонов дистилляции растительных масел определяли согласно ГОСТ Р 50457; перекисное число – по ГОСТ Р 51487; анизидиновое число – по ГОСТ 31756; массовую долю неомыляемых веществ – по ГОСТ 5479; число омыления – по ГОСТ 5478.

Цветность погонов дистилляции определяли по ГОСТ 5477 на тинтометре Lovibond PFX995 (Великобритания).

Массовую долю азотсодержащих веществ определяют методом Кельдаля по адаптированной методике, представленной в ГОСТ 31762.

Массовую долю неомыляемых веществ, содержащихся в погонах определяли по ГОСТ 5479.

Идентификацию веществ, входящих в состав неомыляемой фракции осуществляли с использованием газового хромато-масс-спектрометра Кристалл 5000 ХМС (Хроматек, Россия) и библиотеки NIST.

Оценку результатов экспериментов проводили с использованием современных методов расчета статической достоверности с использованием программ Statistica 6.0, Microsoft Office Excel 2007 и Mathcad.

Все исследования проводились на оборудовании ЦКП «Исследовательский центр пищевых и химических технологий» ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет».

## Результаты.

Усредненные характеристики состава и физико-химических показателей исследованных образцов дистилляции подсолнечных масел представлены в таблице 1. Для сравнения представлены литературные данные, характеризующие погоны дистилляции соевых масел, получаемых зарубежными производителями.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, основным компонентом погонов дистилляционной рафинации растительных масел являются жирные кислоты. Второй по величине и значимости компонент – неомыляемые вещества, содержащие, как ценные (токоферолы, фитостеролы) компоненты, так и антипитательные балластные вещества, обуславливающие темный цвет погонов и существенно затрудняющие процессы их разделения с выделением целевых компонентов.

В целом, представленные данные позволяют заключить, что погоны дистилляции подсолнечных масел отечественных производителей, не имеют принципиальных отличий от зарубежных аналогов, полученных при дистилляционной рафинации соевых масел.

Согласно литературным данным [8], в состав погонов дистилляции входят как неполярные вещества (сложные эфиры стеринов и жирных кислот, а также ацилглицерины), так и вещества разной степени полярности (полиалкоголи или углеводы с длинными группами углеродных цепей, сложные полярные вещества в химическом составе которых наряду с карбонильными и гидроксигруппами присутствуют аминогруппы и нитрильные группы).

Таблица 1 – Состав и физико-химические свойства погонов дистилляции растительных масел

Наименование показателя	Характеристика и значение показателя	
	Погоны дистилляции	
	Подсолнечных масел	Соевых масел [7]
Кислотное число, мг КОН/г	116,8-150,7	107,6
Массовая доля, %:		
влаги	0,7-1,0	0,8
неомыляемых липидов	13,5-18,2	20,1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,907	0,906
Число омыления, мг КОН/г	176-204	159,4
Перекисное число, мэкв/кг	2,6-8,4	7,5
Тиобарбитуровое число, мг МДА/кг	-	16,0
Анизидиновое число	48,5-116,5	-
Цветность, ед. I <sub>2</sub>	41-93	46-52

Наличие такой широкой гаммы веществ, составляющих погоны дистилляции обусловлено следующим.

При воздействии на растительные масла высоких температур (250-290°C) даже в условиях пониженного давления происходит частичный распад триацилглицеринов, сопровождающийся образованием летучих низкомолекулярных веществ, в том числе акролеина, свободных жирных кислот, кетонов и ряда неомыляемых веществ, в том числе углеводов. Ненасыщенные жирные кислоты могут вступать в реакцию альдольного уплотнения, в результате которой образуются вещества разной молекулярной массы, характеризующиеся коричневым цветом.

Известно также, что при воздействии высоких температур катализируются реакции окисления, сопровождающиеся образованием первичных и вторичных продуктов окисления.

Учитывая, что большинство погонов дистилляционной рафинации подсолнечных масел характеризуется высокими (более 40 усл. ед.) анизидиновыми числами, в их составе присутствует достаточно много карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны, образовавшиеся при окислении растительных масел линолевого типа, не являются окрашенными соединениями. Это подтверждается отсутствием четкой корреляции между значениями анизидинового числа и цветностью изучаемых образцов погонов дистилляции.

Между тем, необходимо отметить, что отдельные альдегиды способны вступать в аминокарбонильную реакцию, обуславливающую развитие, так называемого, карбониламинного покоричневения. В результате образуются соединения с иминовыми связями  $C = N$ . Имины легко подвергаются реакции присоединения и полимеризации с образованием макромолекулярных коричневых продуктов.

Учитывая это, определяли содержание азота в образцах погонов дистилляции. Азот определяли методом Кьельдаля на полуавтоматической установке.

Установлено, что содержание азота в образцах составляет от 0 до 0,12%.

Таким образом, можно заключить, что чем лучше исходное масло было подготовлено к физической рафинации, чем ниже остаточное содержание фосфолипидов, как одного из основных источника азотсодержащих веществ в растительных маслах, тем ниже будет содержание коричневых пигментов в погонах дистилляции.

Наряду с жирными кислотами значимым компонентом погонов дистилляционной рафинации растительных масел является фракция неомыляемых веществ, основными ценными компонентными которой являются фитостеролы и (от 30 до 45%) токоферолы (от 9 до 18%). В целях изучения химического состава минорных компонентов неомыляемой фракции проводили ее разделение и последующую идентификацию компонентов методом хромато-масс-спектрометрии.

В таблице 2 представлен состав веществ неомыляемых фракций, выделенных из образцов погонов дистилляции подсолнечных масел.

Таблица 2 – Состав веществ неомыляемой фракции погонов дистилляционной рафинации подсолнечных масел

№ п/п	Наименование вещества	Класс вещества	CAS №
1	6,10,14-Триметил-пентадекан-2-ол	Высокомолекулярный предельный спирт	69729-17-5
2	Неофитадиен	Алкен с двумя сопряженными двойными связями	504-96-1
3	3,7,11,15-Тетраметил-2-гексадецен-1-ол	Высокомолекулярный непредельный спирт	102608-53-7
4	6-Пентадецен-1-ол	Высокомолекулярный непредельный спирт	77899-11-7
5	1,6,10,14-Гексадекатетраен-3-ол	Высокомолекулярный непредельный спирт	1113-21-9

6	17-Норкаур-15-ен	Циклическое соединение с двойной связью	3564-54-3
7	$\alpha$ -Токоферил ацетат	Токоферол	58-95-7
8	Trachylobane	Предельное циклическое соединение	5282-35-9
9	Атис-15-ен	Циклическое соединение с двойной связью	5975-29-1
10	Каур-15-ен	Циклическое соединение с двойной связью, дитерпен	5947-50-2
11	Сквален	Углеводород	111-02-4
12	11,14-Эйкозодиеновой кислоты метиловый эфир	Метиловый эфир жирной кислоты	2463-02-7
13	Октадекан	Алкан	55282-12-7
14	Циклопентанэтанол	Циклический двухатомный спирт	485-42-7
15	Hibaen	Циклическое соединение с двойной связью	2359-73-1
16	Эйкозан	Алкан	1560-84-5
17	Эргост-5-ен-3-ола олеат и ацетат	Сложные эфиры фитостеролов	2458-53-9
18	$\gamma$ -Ситостерол	Фитостерол	83-47-6
19	Кампестерол	Фитостерол	474-62-4
20	9,17-октадекадиеналь	непредельный альдегид	56554-35-9
21	Стигмастерол	Фитостерол	83-48-7
22	7,11,15-Триметил-3-метилгексадека-1,6,10,14-тетраен	Непредельный углеводород	70901-63-2
23	Атис-16-ен	Циклическое соединение с двойной связью	5975-29-1
24	Каур-16-ен	Циклическое соединение с двойной связью, дитерпен	562-28-7
25	6,9-Пентадекадиен-1-ол	Непредельный спирт	77899-11-7
26	Октадекан	Предельный углеводород	55282-12-7
27	Прегн-16-ен-20-он	Циклическое соединение с кето- и сложноэфирной группой	2601-07-2
28	Эргоста-5,22-диен-3-ол	Циклическое соединение со сложноэфирной группой, производное фитостеролов	2458-53-9
29	2-(3,7-Диметил-окта-2,6-диенилен)-4,8-диметилнона-3,7-диенетрил	Нитрил, содержащий аминогруппу	отсутствует
30	Стигмаст-5-ен-3-ола олеат	Сложный эфир стерола и олеиновой кислоты	отсутствует

31	Дигидросмилагенин 26-тозилат	Сложный эфир п-толуолсульфо- вой кислоты и циклического спирта с простой эфирной группой в составе одного из циклов	отсутствует
32	Гептадекан	Предельный углеводород	54833-48-6
33	9,19-Циклоэргост- 24(28)-ен-3-ола ацетат	Циклический эфир с двойной связью, производное фитостеролов	10376-42-8
34	Фенретинид	Ретиноид, производное витамина А	65646-68-6
35	Стигмастан-6,22-диен	Циклическое соединение с двумя двойными связями, производное фитостеролов	107304-12-1
36	Бицикло[3.1.0]гексан- 2-она динитрил	Динитрил циклического кетона с двойной связью	отсутствует

Как видно из представленных данных погони дистилляционной рафинации подсолнечных масел содержат широкий ряд органических веществ различной природы. В том числе в составе неомыляемой фракции содержатся углеводороды, алифатические и алициклические спирты, альдегиды, терпены, фитостеролы, токоферолы и их производные.

Интерес представляет присутствие в составе неомыляемой фракции азотсодержащих веществ (порядковый номер 29 и 36).

Масс-спектры и структурные формулы указанных соединений представлены на рисунке.

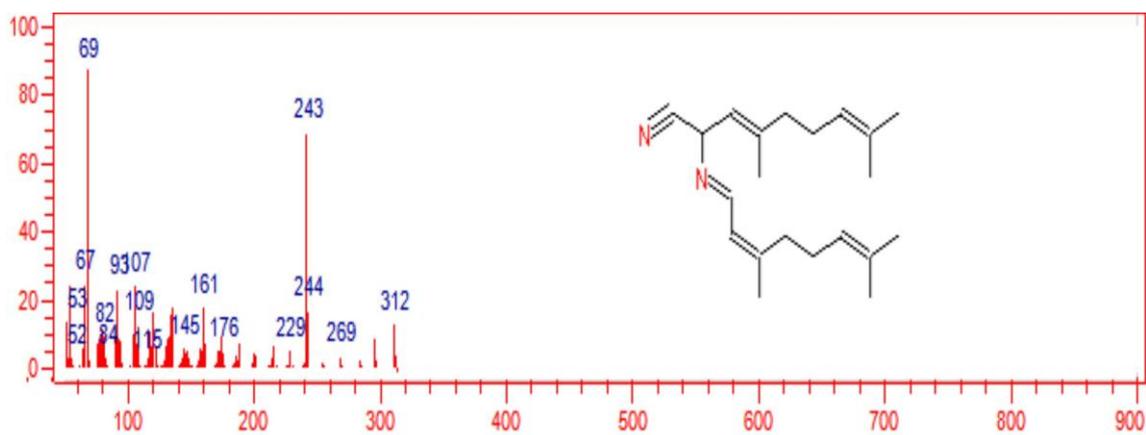
Согласно представленным структурным формулам видно, что соединение №26 содержит иминовую связь. Присутствие указанных соединений свидетельствует о вкладе азотсодержащих веществ, в том числе являющихся продуктами окислительных и термических превращений липидов, в обеспечение темно-коричневого цвета погонов дистилляции.

Это согласуется с результатами определения азота в погонах дистилляции подсолнечных масел.

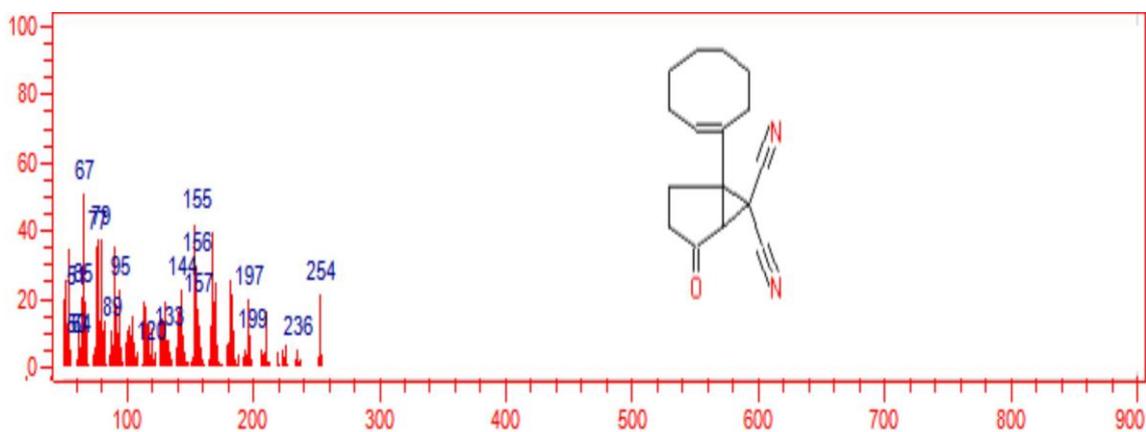
В целом результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

Погоны дистилляции подсолнечных масел отечественных производителей, не имеют принципиальных отличий от зарубежных аналогов, полученных при дистилляционной рафинации соевых масел.

**2-(3,7-Dimethyl-octa-2,6-dienylideneamino)-4,8-dimethylnona-3,7-dienenitrile (№29)**



**Bicyclo[3.1.0]hexan-2-one, 6,6-dicyano-5-(1-cycloocten-1-yl)- (№36)**



**Рис. 1. Масс-спектры азотсодержащих соединений**

Основным компонентом погонев дистилляционной рафинации подсолнечных масел являются жирные кислоты. Второй по величине и значимости компонент – неомыляемые вещества, содержащие, как ценные (токоферолы, фитостеролы) компоненты, так и антипитательные балластные вещества, обуславливающие темный цвет погонев и существенно затрудняющие процессы их разделения с выделением целевых компонентов.

Установлено, что в химическом составе погонев дистилляции подсолнечных масел содержатся азотсодержащие соединения (содержание азота составляет от 0 до 0,12%). Проведена идентификация азотсодержащих веществ, среди которых выявлены соединения с иминовой связью.

Среди минорных компонентов неомыляемой фракции обуславливающих темный цвет погонев дистилляции обнаружены продукты окислительной деградации полиненасыщенных жирных кислот, а также азотсодержащие соединения (содержание азота составляет от 0 до 0,12%), среди которых присутствуют соединения с иминовой связью.

Для эффективной переработки погонев дистилляции подсолнечных масел с выделением ценных компонентов (жирных кислот, фитостеролов и токоферолов) необходимо оптимизировать процессы подготовки масел к дистилляционной рафинации,

в том числе полностью удалять фосфолипиды, как основной источник азотсодержащих веществ и минимизировать интенсивность протекания окислительных процессов.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации договора №03 G25.31.0262 от 28.04.2017 г. по реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (Постановление Правительства РФ от 09.04.2010 г. №218).

#### *Литература:*

1. Использование отходов перерабатывающих отраслей в животноводстве [Электронный ресурс]: научный аналитический обзор. Москва, 2011. 95 с. Режим доступа: <http://www.soyanews.ru>>ИА "Soyanews"</a.
2. Khatoon S., Raja Rajan R.G., Gopala Krishna A.G. Physicochemical Characteristics and Composition of Indian Soybean Oil Deodorizer Distillate and the Recovery of Phytosterols // JAOCS. 2010. V. 87. P. 321-326.
3. Recovery of Phytosterols from Waste Residue of Soybean Oil Deodorizer Distillate / Feng Yan [etc] // Soybean-Applications and Technology. 2011. №4. P. 329-340.
4. Nalan A. Strategies to obtain tocopherols, phytosterols and squalene from deodorizer distillates and acid oils using supercritical fluids // Recent Res. Devel. Lipids. 2013. №9. P. 67-84.
5. Мировые тенденции на рынке растительных масел в 2015/16 маркетинговом году // Масла и жиры. 2016. №5/6. С. 6-12.
6. Использование дистиллята рапсового масла в птицеводстве [Электронный ресурс] / А.А. Сосновская [и др.] // Весці нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. 2011. №4. С. 95-99. Режим доступа: <http://www.soyanews.ru>>ИА "Soyanews"</a.
7. Soybean-Applications and Technology // Edited by Prof. Tzi-Bun Ng. InTech Europe. 2011. P. 420.

#### *Literature:*

1. *The use of processing industries waste in livestock [Electronic resource]: a scientific analytical review. Moscow, 2011. 95 p. Mode of access: <http://www.soyanews.ru> "> IA" Soyaneews "</ a.*
2. *Khatoon S., Raja Rajan R.G., Gopala Krishna A.G. Physicochemical Characteristics and Composition of Indian Soybean Oil Deodorizer Distillate and the Recovery of Phytosterols // JAOCS. 2010. V. 87. P. 321-326.*
3. *Recovery of Phytosterols from Waste Residue of Soybean Oil Deodorizer Distillate / Feng Yan [et] // Soybean - Applications and Technology. 2011. № 4. P. 329-340.*
4. *Nalan A. Strategies to obtain tocopherols, phytosterols and squalene from deodorizer distillates and acid oils using supercritical fluids // Recent Res. Devel. Lipids. 2013. No. 9. P. 67-84.*
5. *World trends in the vegetable oil market in 2015/16 marketing year // Oils and fats. 2016. № 5/6. P. 6-12.*
6. *Use of rapeseed oil distillate in poultry farming [Electronic resource] / A.A. Sosnovskaya [and others] // Proceedings of the National Academy of Sciences in Belarus. 2011. № 4. P. 95-99. Mode of access: <http://www.soyanews.ru> "> IA" Soyaneews "</ a.*
7. *Soybean - Applications and Technology // Edited by Prof. Tzi-Bun Ng. InTech Europe. 2011. R. 420.*