

**Ю.Э. Бурункова, М.В. Успенская,
Е.О. Самуйлова**

**РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА: СВОЙСТВА,
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ,
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**



**Санкт-Петербург
2020**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Ю.Э. Бурункова, М.В. Успенская,
Е.О. Самуйлова**

**РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА: СВОЙСТВА,
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ХРАНЕНИЯ,
ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 19.03.01 – «Биотехнология» и 12.03.04
«Биотехнические системы и технологии» в качестве учебно-методического
пособия для реализации основных профессиональных образовательных
программ высшего образования бакалавриата

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2020

Бурункова, Ю.Э. Растительные масла: свойства, технологии получения и хранения, окислительная стабильность: Учебно-методическое пособие / Ю.Э. Бурункова, М.В. Успенская, Е.О. Самуйлова. — СПб: Университет ИТМО, 2020. – 82 с.

Рецензент: Олехнович Роман Олегович, к.т.н., доцент факультета систем управления и робототехники Университете ИТМО

Учебное пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по направлениям подготовки 19.03.01 - "Биотехнология" и 12.03.04 - "Биотехнические системы и технологии". В учебном пособии рассмотрены основы технологических процессов современного производства и хранения растительных масел. Подробно изложены основные стадии и методы, а также рассмотрены сопутствующие механические, тепловые, диффузионные, химические и другие явления, которые необходимо учитывать при разработке новых технологий. Также в данном учебном пособии изложены основные принципы процессов окисления растительных масел, что имеет ключевое значение в определении путей их минимизации и разработке адекватных методов и критериев контроля качества, условий хранения и установления сроков годности продукта.



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2020

© Бурункова Ю.Э., 2020

© Успенская М.В., 2020

© Самуйлова Е.О., 2020

Содержание

Введение.....	4
1. Общие сведения о маслах.....	4
2. Описание свойств и структуры триацилглицеринов.....	6
3. Сопутствующие вещества.....	8
4. Физические свойства.....	11
5. Мицеллярная структура.....	11
6. Технологии современного производства растительных масел.....	13
6.1. Классификация масличных растений.....	13
6.2 Основные методы и процессы.....	13
6.3 Технологии очистки и хранения масличных семян.....	14
6.4 Подготовительные процессы для извлечения масла.....	14
6.5 Методы для извлечения масла из семян.....	16
6.6 Методы рафинация масла.....	17
7. Биологическая роль растительных масел.....	20
8. Окислительная стабильность масел.....	21
8.1 Механизм автоокисления.....	22
8.2 Фотосенсибилизированное окисление.....	23
8.3 Термическое окисление.....	24
8.4 Энзиматическое окисление.....	24
8.5 Факторы окисления масел.....	24
8.6 Антиоксиданты.....	26
9. Современные технологии хранения масел.....	27
10. Инфракрасная спектроскопия как метод исследования масел.....	28
11. Примеры составов некоторых растительных масел.....	28
12. Пальмовое масло.....	32
13. Роль и функциональные возможности оксида цинка при облучении материала его содержащего.....	43
14. Общие методические указания к выполнению практических работ....	46
15. Описание практических работ.....	46
Мастер-класс 1.....	46
Мастер-класс 2.....	49
Мастер-класс 3.....	70
Мастер-класс 4.....	75
Заключение.....	77
Литература.....	78

Введение

Учебное пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 19.03.01 - "Биотехнология" по дисциплине «Виды сырья, способы получения и использования в производстве биологически активных добавок» и обучающихся по направлению подготовки 12.03.04 "Биотехнические системы и технологии" по дисциплине "Ферменты и БАВ". Данное пособие будет полезно для применения в учебном процессе при подготовке студентов к выполнению как практических работ, так и при их самостоятельной работе.

В пособии рассматриваются основные свойства масел, технологические процессы и методы производства, проблемы, связанные с хранением и стабилизацией полезных свойств масел, кратко изложены возможные механизмы и способы ингибирования окислительных процессов, протекающих в маслах, приведена полезная информация по ИК спектроскопии масел. Более подробно данные вопросы студенты могут изучить, используя литературу [1, 2, 3, 48, 49, 50], и другую изложенную в списке использованных источников. В конце пособия с учетом тематики исследования окислительных процессов в различных маслах, изложен цикл работ по созданию и исследованию модифицированных полимерных материалов с целью разработки матриц, являющихся основой для исследования свойств масел современными методами терагерцовой спектроскопии.

1. Общие сведения о маслах

Основу растительного масла составляют триацилглицерины - сложные эфиры глицерина и трех молекул высших алифатических кислот.

Для свойств масел определяющим является набор этих жирных кислот. Увеличение в составе масла доли предельных кислот приводит к повышению температуры кипения и температуры плавления масла, его консистенция приближается к твердым жирам, а реакционная способность к окислению и полимеризации уменьшается. Представителями твердых растительных масел являются масло какао или пальмовое масло. Наличие в составе триацилглицеринов большого процента непредельных высших кислот с одной или несколькими двойными связями уменьшает температуры кипения и плавления масел и приводит к возрастанию их реакционной способности. Этот эффект связан с тем, что двойная связь – это комбинация σ - и π -связей. Поскольку π -связь является менее прочной, то двойные связи всегда более реакционноспособны. При контакте с кислородом воздуха или при нагревании до 250 – 300 °С растительные масла подвергаются окислению и полимеризации, вплоть до

возможности образовывать пленки. Поэтому по характеру конечного продукта окисления масел их подразделяют на три группы:

Высыхающие масла, которые содержат в основном эфиры глицериновых кислот с двумя или тремя двойными связями, а именно линолевая, линоленовая, элеостеариновая кислоты. К этой группе относятся льняное, конопляное и тунговое масла.

Полувысыхающие масла, содержащие в основном эфиры глицерина и остатки кислот с одной или двумя двойными связями - олеиновая, линолевая. Они встречаются в кукурузном, соевом и маковом маслах.

Невысыхающие масла, содержащие в своем составе в основном эфиры глицерина и насыщенных кислот - лауриновая, пальмитиновая, стеариновая и небольшое количество моновенасыщенной олеиновой (кокосовое и пальмовое масла). [1, 2, 4, 5, 49].

На рисунке 1 показаны структурные формулы наиболее часто встречающихся в растительных маслах кислот и эфиров. По традиции говорится о кислотном составе масел, но в свежих растительных маслах содержание свободных кислот не превышает 1–2%. В заметных количествах свободные кислоты присутствуют только в прогорклых, то есть испорченных маслах.

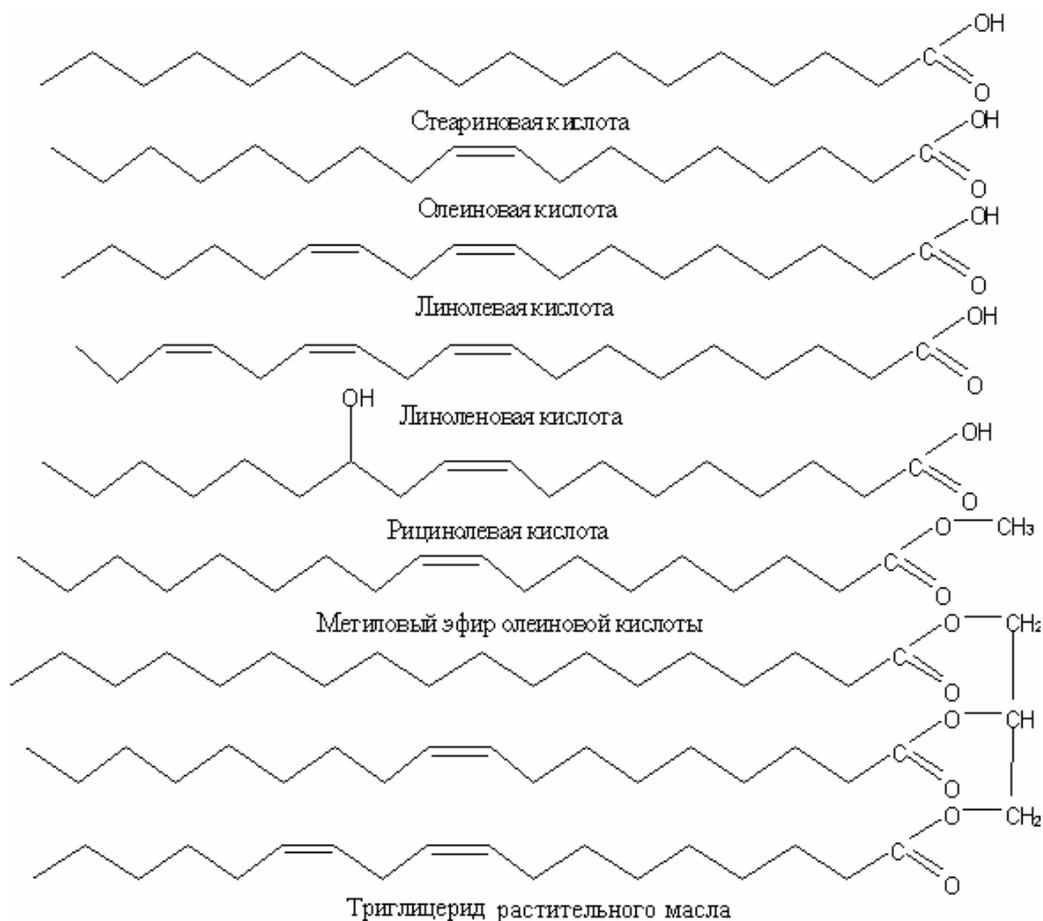


Рисунок 1 – Структурные формулы кислот и эфиров, наиболее часто встречающихся в растительных маслах

Помимо триацилглицеринов, в маслах обязательно имеются другие соединения - сопутствующие вещества. Это могут быть:

- свободные карбоновые кислоты,
- липиды,
- какие-либо специфические вещества, характерные для определенного конкретного масла или группы масел. Например, госсипол – для хлопкового масел, теобромин- для масла какао.
- биоактивные соединения разной природы – витамины, белки, аминокислоты и др.
- различные примеси органической и неорганической природы [1, 2, 4, 5, 49].

2. Описание свойств и структуры триацилглицеринов

Триацилглицерины представляют собой сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших алифатических кислот. Глицерин – это первый член гомологического ряда предельных алифатических трёхатомных спиртов



Кислоты, входящие в состав триацилглицеринов — это одноосновные карбоновые кислоты, производные предельных или непредельных углеводородов, в которых один атом водорода у первого углеродного атома замещён на карбоксильную группу. Остатки жирных кислот растительных масел состоят из 12 - 24 атомов углерода, причем 80% этих кислот имеют цепочки из 18 углеродных атомов.

В зависимости от концентрации кислот в триацилглицеринах их подразделяют следующим образом:

Главные кислоты. Это одна, две или три кислоты, суммарная массовая доля которых в жире составляет не менее 70%. Если таких кислот в жире 2–3, то содержание каждой из них должно быть не ниже 20%.

Второстепенные кислоты содержатся в жире в количестве от десятых долей процента до 10 – 15%.

Минорные или следовые кислоты содержатся в жире в количестве от тысячных долей процента до 1%.

Выделяют также кислоты неспецифические и специфические. Неспецифические кислоты содержатся в подавляющем большинстве

масел. К ним относятся пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая кислоты. Специфические кислоты характерны только для индивидуальных и для узких групп масел. Например, эруковая кислота встречается только в маслах растений семян семейства капустных (рапс и др.), рицинолевая кислота – основная составляющая в составе касторового масла и почти не встречается в триацилглицеринах других масел.

Для природных масел характерны кислоты с чётным числом атомов углерода.

Для обозначения кислот триацилглицеринов растительных масел используют обычно тривиальные названия, а названия, построенные по систематической номенклатуре, используют сравнительно редко. По систематической номенклатуре количество и положение двойных связей в ненасыщенных жирных кислотах обозначают с помощью цифровых символов: первая цифра обозначает число углеродных атомов, вторая – число двойных связей, следующие цифры – номера ближайших к карбоксильной группе углеродных атомов, связанных двойной связью. Например, олеиновая кислота - [18:1:9], линолевая кислота [18:2:9,12].

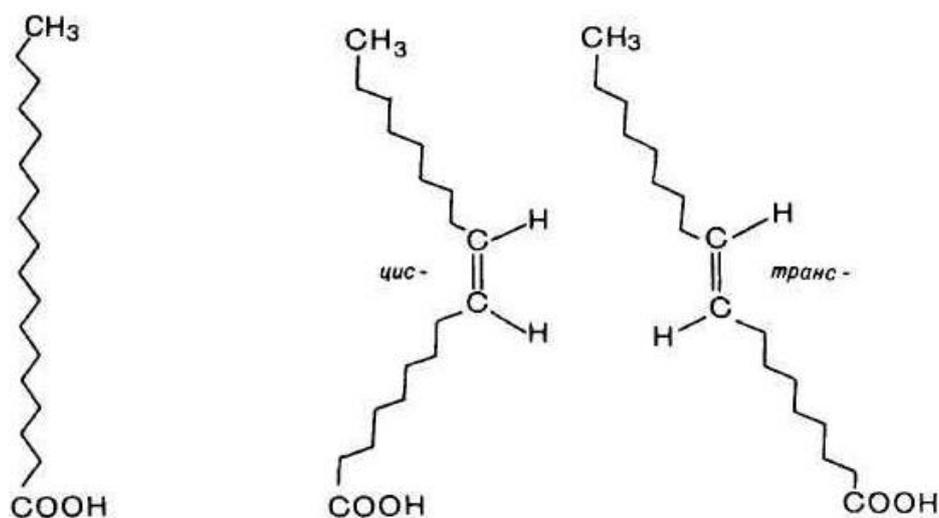


Рисунок 2 – Цис - и транс-конфигурации жирных кислот [2]

В органических соединениях наличие двойной связи всегда приводит к ограничению вращению sp^2 -гибридных углеродных атомов относительно друг друга. Это является причиной возникновения геометрических изомеров ненасыщенных жирных кислот (рисунок 2).

Природные ненасыщенные жирные кислоты имеют цис-конфигурацию и крайне редко имеют транс-конфигурацию. Углеводородная цепь кислоты в цис-конфигурация с несколькими двойными связями имеет изогнутый и укороченный вид, занимает больший объём, и в кристаллах упаковывается не так плотно, как

трансизомеры. По этим причинам цис-изомеры проявляют более низкую температуру плавления.

Для определения количественного и качественного состава различных кислот в триацилглицеринах используют разные современные методы анализа, в частности ИК спектроскопию и хроматографию. Анализ состава триацилглицеринов позволяет выявить количество высших жирных кислот по реакции омыления - гидролиз триацилглицеринов до глицерина и солей кислот. Так определяется число омыления - степень ненасыщенности кислот, йодное и родановые числа.

Различное соотношение в составе масел кислот ответственно за разницу в строении триацилглицеринов конкретных масел и их свойств [1, 2, 4, 5, 49].

Вопросы для самоконтроля:

1. Общие принципы строения и состав масел.
2. Классификации растительных масел.
3. Триацилглицерины строение и свойства.

3. Сопутствующие вещества

Количество и качество сопутствующих веществ в маслах, не постоянная характеристика. Содержание их различается в зависимости от качества и состава сырья, вида масла, способов его получения и очистки.

Свободные жирные кислоты могут содержаться в растительном сырье (семена недозревших растений или семена, самосозревающие при хранении во влажном состоянии) или образовываться в процессе выделения масла в результате частичного гидролиза триацилглицеринов (высшие жирные кислоты), или при окислении под действием света при длительном хранении. Как правило — это низкомолекулярные жирные кислоты: масляная, каприновая, капроновая, каприловая, ацетоуксусная, уксусная. Содержание свободных кислот в нерафинированных маслах может достигать по массе 1–2%. Суммарное содержание свободных кислот в нерафинированных маслах определяет их кислотность и характеризуется **кислотным числом**. Наличие свободных низкомолекулярных жирных кислот, растворимых в воде и испаряющихся при нагревании, характеризуется **числом Рейхарта–Мейсля**; наличие кислот, не растворяющихся в воде, но способных испаряться при нагревании — **числом Поленске**. Эти характеристики определяются объёмом в мл 0,1 н. раствора КОН, расходуемого на нейтрализацию 5 г растительного масла в определённых условиях. Содержание нерастворимых кислот и неомыляемых компонентов характеризуется **числом Генера** (содержание их в % в 100 г растительного масла). Эти характеристики позволяют

сделать заключение о жирнокислотном составе триацилглицеринов конкретного масла. Масла, обладающие самыми высокими **числами Рейхарта–Мейсля**, содержат самое большое количество низкомолекулярных водорастворимых кислот, что повышает коррозионную агрессивность таких масел. [2, 3, 6, 49].

Фосфолипиды – это сложные эфиры фосфорной кислоты. В состав растительных масел входят глицерофосфолипиды – сложные эфиры глицерина, жирных кислот и фосфорной кислоты. Остаток фосфорной кислоты фосфорилирован каким-либо азотсодержащим органическим соединением: это может быть холин (в лецитинах), серин (в фосфатидилсеринах), этаноламин (в фосфатидилэтанолaminaх) и др. Фосфолипиды участвуют в биологическом окислении масел в организме и представляют большую пищевую ценность. В маслах они образуют коллоидные растворы, из которых при поглощении воды коагулируют с образованием осадков (фузов), в которых происходят гидролитические процессы, приводящие к потере масел и затруднениям при переработке. Под действием кислорода воздуха фосфолипиды легко окисляются с образованием соединений, ухудшающих качество масел. Поэтому растительные масла, не идущие непосредственно в пищу, подвергающиеся дальнейшей переработке, очищаются от фосфолипидов. Выделенные фосфолипиды, учитывая их биологическую и пищевую ценность, используют для производства фосфолипидных концентратов, которые добавляют в пищевые продукты и корма для животных [2, 4,7, 49].

Воски и воскообразные вещества. В маслах воски и воскообразные вещества образуют эмульсии. Это отрицательно сказывается на их низкотемпературных свойствах.

Углеводороды. Количество углеводородов в растительных маслах, как правило, относящихся к классу терпенов, обычно небольшое - 0,0004 – 0,04%. Они имеют оранжевый или красный цвет и окрашивают таким образом масло. Их углеродная цепь состоит из десяти или одиннадцати сопряженных связей C=C.

Витамины. Витамины и провитамины синтезируются только растениями. Провитамины — это вещества, превращающиеся в витамины в животном организме. Витамины разделяют на две группы – водорастворимые и жирорастворимые. В растительных маслах встречаются только жирорастворимые витамины - липовитамины (А, D, Е и К).

Растительные масла богаты **токоферолами** (рисунок 3). Важнейшей химической особенностью токоферолов является их способность ингибировать окисление и другие радикальные реакции [2, 4-9, 49, 49].

В растительных маслах токоферолы являются природными антиокислителями [2, 4-9, 49].

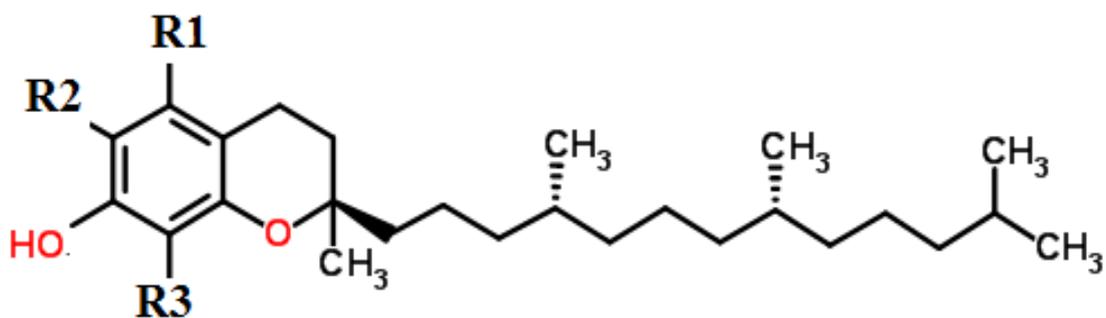


Рисунок 3 – Структурная формула токоферолов

Белковые вещества. Белковые вещества (альбумины и глобулины) в основном переходят в растительные масла из семян в результате процессов получения масел. Примеси белков приводят к потерям при производстве и хранении, портят товарный вид, поэтому их принято удалять.

Углеводы и сахарады. Это могут быть моно-, ди- и олигосахариды, декстрины, крахмал, клетчатка и гемицеллюлоза. Их концентрация в маслах 0,02 – 0,5%, но их стабильные эмульсии при термической обработке заставляют масла темнеть, что ухудшает сенсорные характеристики продукта [1, 2, 4, 5, 49].

Пигменты. Все триацилглицерины бесцветны. Окраска масел обусловлена наличием в них цветных пигментов. Это могут быть каротиноиды, имеющие желтый или оранжевый цвет, а также хлорофиллы и их производные, обладающие зеленым окрасом.

Каротиноиды составляют группу из 150 пигментов и относятся к углеводородам терпенового ряда. Они содержатся в семенах, а также в зелёных, жёлтых частях масличных растений. Их желто-красный пигмент обусловлен углеводородной цепью, имеющей 11-13 сопряжённых двойных связей, что делает их доступными для реакций полимеризации и окисления, что в итоге ухудшает свойства масел.

Хлорофиллы и их производные. Их концентрация 0,6 – 1,2%, содержатся в листьях, и обеспечивают зелёную окраску таким маслам, как как виноградное, конопляное, рапсовое, соевое, оливковое. На сенсорные и другие эксплуатационные характеристики масел хлорофиллы не влияют.

Примеси. Примеси могут быть по своей природе органическими (оболочки семян, части листьев и стеблей) или минеральными (земля, камни, песок). Примеси попадают в масло в результате каких-то определенных условий выращивания масличной культуры, условий переработки и хранения масла [1, 2, 4, 5, 49].

Вопросы для самоконтроля к разделу 3:

1. Свободные жирные кислоты – характеристические параметры, строение и свойства.
2. Фосфолипиды в маслах.
3. Свойства и назначение других сопутствующих веществ масел

4. Физические свойства

Плотность растительных масел составляет 900 – 980 кг/м³ и с увеличением температуры уменьшается. Плотность одноокислотных триацилглицеринов уменьшается с ростом длины цепи радикала и увеличивается с ростом числа изолированных двойных связей. Для изомеров с сопряжёнными двойными связями плотность выше, чем с изолированными.

Показатель преломления 1,44 – 1,48.

Масла способны растворять газы, сорбировать летучие вещества и эфирные масла.

В воде масла практически не растворимы. Масла растворимы в органических растворителях. Это связано с малой полярностью триацилглицеринов, в которых есть длинная углеводородная цепь, обеспечивающая сродство триацилглицеринов с неполярными растворителями. При комнатной температуре этанол и метанол растворяют масла ограниченно, при нагревании их растворимость возрастает.

Температура плавления одноокислотных триацилглицеринов растёт с увеличением числа углеродных атомов в радикале и уменьшением в нём количества изолированных двойных связей.

Вязкость одноокислотных триацилглицеринов значительно выше, чем у соответствующих им кислот, увеличение числа двойных углерод–углеродных связей приводит к уменьшению вязкости. При нагревании триацилглицеринов их вязкость уменьшается [1, 2, 4, 5, 49].

5. Мицеллярная структура

Растительные масла — это олеодисперсные коллоидные системы. В жидком состоянии углеродная цепь кислотного остатка триацилглицерина может образовывать мицеллы. В мицеллах отрицательно заряженные карбонильные группы обращены к водной фазе, а неполярные углеводородные цепи спрятаны внутри структуры. Мицеллы имеют суммарный отрицательный заряд и в растворе остаются эмульгированными благодаря взаимному отталкиванию. Дисперсионной средой в маслах являются молекулы триацилглицеринов, а дисперсной фазой – полярные сопутствующие вещества, в первую очередь,

фосфолипиды, которые можно отнести к поверхностно-активным веществам. Молекулы фосфолипидов состоят из двух частей с различной полярностью. Одна часть (головка молекулы) обычно состоит из глицерина, остатков карбоксильных групп жирных кислот, аминок спирта, фосфатной группы или других полярных групп и является гидрофильной. Другая часть молекулы – её хвост – является неполярной, гидрофобной и состоит из алифатических цепей жирных кислот или спирта сфингозина [2, 8, 9]. Несмотря на различие в составе, все фосфолипиды имеют довольно близкие размеры молекул (длина около 3 нм, диаметр около 0,5 нм) и сходные физические и химические свойства. Полярные группировки фосфолипидов могут связываться с полярными группами молекул белков, углеводов и с диполями воды. В растительных маслах фосфолипиды могут присутствовать как в виде отдельных (индивидуальных) молекул, так и в виде групп ассоциированных молекул – мицелл. Мицеллы фосфолипидов в жире представляют собой коллоидные частицы, в которых молекулы ориентированы полярными головками внутрь частицы, образуя её ядро, а липофильные хвосты фосфолипидов направлены в сторону жира, создавая внешний слой мицеллы. При этом возникают сложные взаимодействия, определяющиеся, в основном, ван-дер-ваальсовыми силами между триацилглицеринами и мицеллярными структурами фосфолипидов. При добавлении в жир воды её молекулы проникают внутрь мицелл, гидратируют полярные головки молекул фосфолипидов и тем самым разрушают мицеллу. Гидратированные молекулы фосфолипидов переходят в водный раствор, ассоциируются в новые мицеллы, в которых молекулы фосфолипидов ориентированы гидрофильными головками наружу, а липофильными хвостами внутрь. Толщина двухслойных мицелл около 7 нм. Способность фосфолипидов присоединять воду и выделяться из жиров в осадок используется для очистки жиров в процессе гидратации [2,4,5].

Вопросы для самоконтроля по разделам 4 и 5:

1. Плотность растительных масел
2. Вязкость и температура плавления растительных масел.
3. Особенности дисперсной системы масел.
4. Поверхностно активные вещества.
5. Сопутствующие вещества в растительных маслах как поверхностно-активные.
6. Какие силы межмолекулярного взаимодействия способствуют поверхностно-активным свойствам?

6. Технологии современного производства растительных масел

6.1. Классификация масличных растений

Принято разделять масличные растения на несколько групп.

I. Чисто масличные растения. Эти растения выращиваются с целью получения масла, а другие продукты при этом являются вторичными. Это подсолнечник, сафлор, кунжут, тунг.

II. Прядильно-масличные растения выращивают не только для извлечения масла, но и для получения их волокон: хлопчатник, лён, конопля. До 1860 г. хлопчатник возделывали главным образом для получения волокна, но уже более 140 лет семена хлопчатника используют для производства масла.

III. Эфирно-масличные растения – в их семенах наряду с жирными маслами содержатся эфирные. Представителем этой группы растений является кориандр. Путём извлечения из него эфирного масла получают техническое жирное масло.

IV. Существуют ещё две подгруппы растений, пищевая ценность которых обусловлена нелипидной частью:

- белково-масличные культуры – соя и арахис;
- пряно-масличные растения, представителем которых является горчица.

V. Немасляничные растения, части которых также используются для извлечения масла - зародыши пшеницы, кукурузы, риса, плодовые косточки и др. [2, 10].

6.2 Основные методы и процессы

Производство растительных масел обязательно включает следующие стадии:

- 1) подготовка к хранению и хранение масличных семян;
- 2) подготовка семян к извлечению масла;
- 3) собственно извлечение масла;
- 4) рафинация полученного масла;
- 5) розлив;
- 6) упаковка и маркировка [2, 11,12].

Схемы переработки масличных семян и технологическое оборудование выбираются в зависимости от физико-механических свойств семян, их природы, назначением извлекаемого масла.

6.3 Технологии очистки и хранения масличных семян

Методы очистки и хранения семян должны повысить качества семян для их более эффективной переработки, а также улучшить сохранность семян от порчи, чтобы далее получить продукцию высокого качества с минимальным отходом.

Обычно используют следующую схему технологических процессов:

- очистку семян от примесей;
- кондиционирование семян по влажности;
- непосредственно хранение семян.

Поступающие на хранение и переработку семена представляет собой неоднородную смесь семян и разных примесей.

Примеси бывают:

- органические (стебли растений, листья, оболочки семян);
- минеральные (земля, камни, песок);
- масличные (частично повреждённые или проросшие семена основной масличной культуры).

Очистку семян от примесей производят на очистительных машинах. Используются разные технологические принципы:

- разделение семенной массы по размерам с помощью сит с отверстиями разных размеров и форм. В результате получают две фракции - проход (часть, проходящая через отверстия) и сход (часть, оставшаяся на сите);
- разделение семенной массы по аэродинамическим свойствам путём продувки слоя семян воздухом;
- отделение металлопримесей с помощью магнитов.

Кондиционирование (уменьшение) влажности семян очень важно, так для длительного хранения семена должны обладать влажностью на 2–3% ниже критической. Для уменьшения влажности семян применяют сушилки, а также используют в хранилищах активное вентилирование [2].

6.4 Подготовительные процессы для извлечения масла

Подготовительные процессы для извлечения масла предполагают:

- очистку семян от примесей;
- калибрование семян по размерам;
- кондиционирование по влажности;
- обрушивание семян;
- разделение рушанки на фракции;
- измельчение ядра.

Обрушивание – разрушение или шелушение оболочек масличных семян. Его проводят разными способами:

- раскалыванием оболочки ударом (подсолнечник);
- сжатием оболочки (клещевина);
- разрезанием оболочки (хлопчатник);
- обдиранием оболочки о шероховатые поверхности (конопля).

Недостатком этих методов является частичное разрушение ядра, появление сечки и масляной пыли. Более удобным является использование центробежного принципа, преимуществом которого является ориентирование семян длинной осью в момент удара о деку. При таком ударе всю нагрузку воспринимает лузга, и ядро почти не дробится, в то время как при ударе плашмя сильно дробится и ядро, потери масла с отходящей лузгой увеличиваются.

Используют и другие методы, при которых не происходит значительного разрушения семян, но требуется дорогое техническое оборудование и большие затраты электроэнергии:

1) Аэродинамический. Семена поступают в аппарат, подхватываются сжатым воздухом, который подаётся через сопло. Затем семена выбрасываются через трубу в разгрузитель. Обрушивание происходит в результате истирающего действия самой струи, сил инерции и избыточного давления в самих семенах;

2) Создание избыточного давления внутри семени [2,11].

- под действием электромагнитного поля сверхзвуковой частоты влага из ядра испаряется практически мгновенно, пары концентрируются в пространстве между ядром и оболочкой, давление внутри семени повышается, и оболочка разрушается;
- многократное изменение давления - в герметичной камере семена подвергаются пульсирующему действию высокого давления, в результате чего появляются усталостные явления в семенах, что вызывает разрушение оболочки;
- однократным сбросом давления - семена помещаются в аппарат с повышенным давлением и после быстрой разгерметизации попадают в приёмник с атмосферным давлением, за счёт мгновенного перепада давления внутри и снаружи семени происходит разрушение оболочки.

В результате обрушивания семян получают рушанку — это смесь нескольких фракций - целых семян (целяк), частично необрушенных семян (недоруш), целого ядра, половинок ядра, разрушенного ядра (сечки), масляной пыли и лузги (оболочки подсолнечника, у хлопчатника — шелуха).

Для разделения рушанки используют различия в свойствах её отдельных компонентов: в линейных размерах; по массе; в аэродинамических свойствах; по электрофизическим свойствам; по сопротивлению трению. Рушанку разделяют на ядро и лузгу (шелуху). Измельчение ядра — это процесс разрушения клеточной структуры ядра для максимального извлечения масла при дальнейших технологических

операциях. В результате получают сыпучую массу - мятку. При лепестковом помоле получают лепесток – пластинки сплющенного жмыха толщиной менее 1 мм [2,11].

6.5 Методы для извлечения масла из семян

Влаготепловая обработка мятки (жарение) используется для более эффективного извлечения масла из мятки. Получающийся продукт называется мезга. В производственных условиях процесс влаготепловой обработки состоит из двух этапов:

1. Мятку нагревают до температуры 80 – 85°C с одновременным увлажнением водой или острым паром. При этом происходят избирательное смачивание и уменьшение связи масла с нелипидной частью семян на поверхности мятки.
2. Увлажненную мятку высушивают и нагревают в жаровнях различных конструкций.

Извлечение масла производят двумя способами - прессованием или экстракцией.

Используют следующие технологические методы производства растительных масел:

- однократное прессование;
- двукратное прессование – сначала проводится предварительный отжим (форпрессование) с последующим окончательным отжимом (экспеллированием);
- холодное прессование – извлечение масла из сырья без предварительной влаготепловой обработки;
- форпрессование – экстракция – предварительное обезжиривание масла путём форпрессования с последующим его извлечением путем экстракции бензином;
- прямая экстракция – экстракция растворителем без предварительного обезжиривания [2, 11, 12, 13].

Отжим масла

Прессованием называется отжим масла из сыпучей пористой массы – мезги.

В зависимости от давления на материал и масличности выходящего жмыха прессы бывают:

- прессы для предварительного съёма масла – форпрессы;
- прессы окончательного съёма масла – экспеллеры.

Форпрессование - предварительный отжим, когда извлекается 60 – 85% масла. В результате прессования мезги получают форпрессовое масло и форпрессовый жмых. Содержание масла в жмыхе составляет 14 – 20%.

Его направляют на дополнительное извлечение масла. Мезгу направляют на окончательное прессование или для получения лепестка.

Экспеллирование - окончательный отжим масла – осуществляется в более жёстких условиях, в результате чего содержание масла в жмыхе снижается до 4 – 7%. [2, 5, 6, 7]

Экстракция — это диффузионный процесс. Растворитель проникает через мембраны клеток экстрагируемой частицы, диффундирует в масло, а масло из клеток – в растворитель. Под влиянием разности концентраций масло перемещается из частицы во внешнюю среду до момента выравнивания концентраций масла в частице и в растворителе. В этот момент экстракция прекращается. Извлечение масла методом экстракции органическими растворителями эффективнее прессового метода, так как содержание масла в остаточном материале (шроте) менее 1%. Экстракцию масла из масличного сырья проводят способами: погружением и ступенчатым орошением.

Экстракция погружением. Сырьё непрерывно проходит через непрерывный поток растворителя в условиях противотока. Преимущества: высокая скорость экстракции, простота конструкции аппаратов, безопасность их эксплуатации. Недостатки способа: низкие конечные концентрации, высокое содержание примесей.

Экстракция способом ступенчатого орошения. Непрерывно перемещается только растворитель, а сырьё остаётся в покое в одной и той же перемещающейся ёмкости или движущейся ленте. Этот способ обеспечивает получение повышенной концентрации (25 – 30%), с меньшим количеством примесей. Недостатки этого способа – большая продолжительность экстракции, повышенная взрывоопасность производства. [2, 5, 6, 7]

6.6 Методы рафинация масла

Рафинация требуется для очистки масел от примесей. К примесям относятся:

- сопутствующие вещества, переходящие из доброкачественного сырья в масло в процессе извлечения;
- вещества, образующиеся в результате химических реакций при извлечении и хранении;
- собственно примеси – минеральные примеси, частицы мезги или шрота, остатки растворителя или мыла.

При рафинации, помимо нежелательных примесей, удаляются и полезные для организма вещества: жирорастворимые витамины, фосфатиды, незаменимые полиненасыщенные жирные кислоты. Рафинированные масла легче окисляются, так как из них удаляются

естественные антиокислители – фосфатиды и токоферолы. Поэтому рафинацию следует проводить так, чтобы при максимальном извлечении нежелательных примесей сохранить полезные вещества.

Все методы рафинации делятся на физические и химические (серноокислая и щелочная рафинация, гидратация, удаление госсипола). Они применяются для удаления примесей, образующих в маслах истинные или коллоидные растворы и участвующих в химических реакциях; физико-химические. Они используются для удаления примесей, образующих в маслах истинные растворы без химического изменения самих веществ [2, 11, 12, 14].

Физические методы. Механические примеси (частицы мезги и жмыха) ухудшают товарный вид и обуславливают ферментативные, гидролитические, окислительные процессы. Механические примеси удаляют сразу же после получения масла.

Отстаивание – это процесс естественного осаждения частиц, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой среде, под действием силы тяжести. При длительном отстаивании масла происходит выделение из него частиц коллоидно-растворенных веществ – фосфолипидов, слизей, белков за счёт их коагуляции.

Центрифугирование – процесс разделения неоднородных систем под действием центробежных сил.

Фильтрование – процесс разделения с помощью пористой перегородки, которая задерживает твёрдые частицы, а пропускает жидкость и газ. Форпрессовое и экспеллерное масла подвергают фильтрованию дважды. Сначала проводят горячее фильтрование при температуре 50-55 °С для удаления механических примесей и отчасти фосфатидов. Затем – холодное фильтрование при температуре 20 – 25 °С для коагуляции мелких частиц фосфатидов. В фильтрах находится фильтровальная ткань, которая постепенно забивается осадком (фузом). Фуз используют для получения масла экстракционным способом, а остаток – в мыловарении. [2, 11, 12, 14].

Химические методы. Они применяются для удаления примесей, образующих в маслах истинные или коллоидные растворы и участвующих в химических реакциях;

Гидратация – процесс обработки масла водой для осаждения гидрофильных примесей (фосфатидов, фосфопротеидов). В результате гидратации фосфатиды набухают, теряют растворимость в масле и выпадают в осадок, который отфильтровывают. Гидратация сводится к тому, что масло нагревается до определённой температуры, смешивается с водой или барботируется острым паром, выдерживается для образования хлопьев с последующим отделением масла от осадка.

Щелочная рафинация – обработка масла щёлочью с целью выведения избыточного количества свободных жирных кислот. В процессе нейтрализации образуются соли жирных кислот – мыла. Мыла нерастворимы в нейтральном жире и образуют осадок – соапсток. Мыло обладает высокой адсорбирующей способностью, благодаря которой из жира удаляются пигменты, белки, слизи, механические примеси. Соапсток удаляется отстаиванием или центрифугированием. В результате щелочной рафинации уменьшается содержание свободных жирных кислот, жиры осветляются, удаляются механические примеси. [2, 11, 12, 14].

Физико-химические методы. Они используются для удаления примесей, образующих в маслах истинные растворы без химического изменения самих веществ

Отбеливание – процесс извлечения из жиров красящих веществ путём их обработки сорбентами - отбельные вещества (гумбрин, асканит, бентонин). Это нейтральные вещества кристаллического или аморфного строения, содержащие кремниевую кислоту или алюмосиликаты. Для усиления эффекта отбеливания в них добавляют активированный уголь. После отбеливания адсорбент отделяют.

Дезодорация – процесс отгонки из жира летучих веществ, сообщающих ему вкус и запах (углеводородов, альдегидов, и др.). Получают обезличенное масло для производства маргарина, майонеза, консервов.

Вымораживание – процесс удаления воскообразных веществ, которые переходят в масла из семенных и плодовых оболочек масличных растений. Вымораживание проводят в начале или после рафинации. Сущность процесса: охлаждение масла до температуры 10 – 12 °С, выдержке при этой температуре при медленном перемешивании для образования кристаллов воска. Затем масло подогревают до 18 – 20 °С для снижения вязкости и фильтруют [2, 11, 12, 14].

Вопросы для самоконтроля по разделу 6:

1. Виды масличных растений.
2. Технологические процессы производства растительных масел.
3. Методы обрушивания семян.
4. Процесс обработки мятки.
5. Удаление примесей: нужные и вредные для использования и хранения.
6. Способ получения масла экстракцией.
7. Способы получения масел с помощью пресса.
8. Процессы рафинации растительных масел.

7. Биологическая роль растительных масел

Растительные масла занимают особое место в жизни человечества с давних времен. Их употребляют непосредственно в пищу и используют для приготовления многих продуктов. Масла являются источниками высококалорийных жиров, эссенциальных жирных кислот, фосфолипидов, каротиноидов, природных антиоксидантов и других физиологически активных веществ. Растительные масла применяются в парфюмерно-косметической продукции. Биологическая ценность масел обусловлена их составом - триглицериды, жирные кислоты, биологически активные сопутствующие соединения с полезными функциональными свойствами. Поскольку растительные масла содержат витамины, фосфолипиды и стерины в большем количестве, чем животные жиры, употребление их в пищу способствует перевариванию пищи и правильному обмену веществ в организме [1, 15].

Базовым критерием пищевой ценности масел является их жирнокислотный состав. Особое место в питании человека занимают полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) – самое ценное в растительных маслах. Эти кислоты не образуются в организме, а поступают в него только с пищей. Они обладают уникальным спектром лечебно-профилактических эффектов. ПНЖК необходимы для роста клеток, нормального состояния кожи, обмена холестерина, предотвращают развитие воспалительных процессов и др. У полиненасыщенных жирных кислот в организме множество различных функций. Они используются для образования жира, который покрывает и защищает внутренние органы. Расщепляясь, жирные кислоты выделяют энергию. Чтобы контролировать многие жизненные функции, организм синтезирует специфические соединения из жирных кислот [1, 16].

Не все жирные кислоты могут быть синтезированы в организме. Основным источником поступления их в организм являются липиды растений. В небольших количествах они содержатся в животных жирах. К не синтезируемым в организме кислотам относятся линолевая и линоленовая, называемые поэтому незаменимыми. Имеются сведения, что использование этой кислоты в питании предотвращает развитие злокачественных новообразований, блокируя рост сосудов, питающих опухоль [1, 17, 18]. Установлено, что дефицит линоленовой кислоты резко проявляется в младенческом возрасте и в старости. Отсутствие или пониженный уровень ее метаболита (докозагексаеновой кислоты) в липидах мозга и сетчатке глаз влечет необратимые нарушения умственных способностей и восприятия у детей, ухудшение остроты зрения. Дефицит этих кислот может быть частично восполнен за счет ввода в рацион жиров рыб и морских животных. Приведенные данные свидетельствуют о необходимости коррекции недостаточности ПНЖК в рационе питания. С

этой целью целесообразно включать в питание не только больных, но и здоровых людей с профилактической целью дополнительные количества растительного масла, содержащего достаточное количество ПНЖК. Вместе с тем избыточное потребление полиненасыщенных жирных кислот отрицательно влияет на интенсивность окислительных процессов в организме, приводя к накоплению продуктов перекисного окисления липидов [1, 18, 48].

Вопросы для самоконтроля по разделу 7:

1. Биологическая эффективность растительных масел.
2. Роль жирных кислот в организме

8. Окислительная стабильность масел

Пищевые масла подвергаются в процессе получения и хранения самоокислению и фотосенсибилизированному окислению, что обуславливает образование соединений, ухудшающих вкус масел и снижение их качества. Окислительная стабильность является важной характеристикой в процессе производства и хранения, так как определяет качество масла, срок его годности. Окисление масла разрушает незаменимые жирные кислоты и приводит к образованию токсичных и окисленных продуктов. Окислительная стабильность может быть представлена периодом, необходимым для достижения критической точки окисления, которое может быть связано с изменением сенсорных характеристик [3].

Разные химические механизмы ответственны за окисление масел. В реакциях окисления масел могут принимать участие два типа кислорода: атмосферный триплетный кислород ($^3\text{O}_2$) и синглетный кислород ($^1\text{O}_2$).

Триплетный кислород реагирует с радикалами липидов при нормальных условиях при реакции самоокисления по типу свободнорадикальной цепной реакции. Строение молекулярных орбиталей триплетного кислорода объясняет его способность к взаимодействию со свободными радикалами (рисунок 4). В основном состоянии молекула триплетного кислорода имеет два неспаренных электрона на разрыхляющей $2p\pi^*$ -орбитали, что позволяет триплетному кислороду реагировать с радикалом липида при сохранении спина [50].

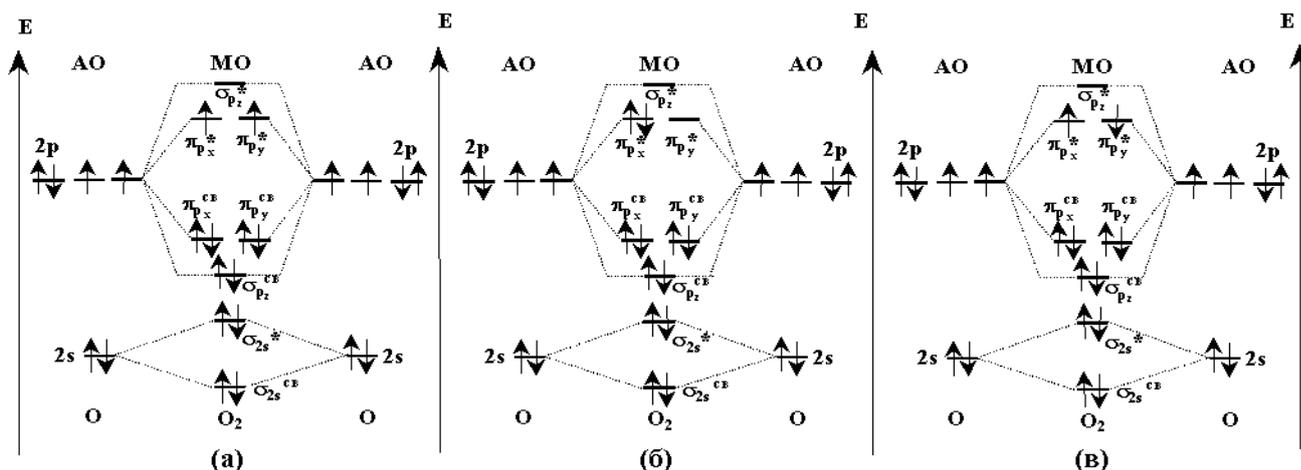


Рисунок 4 – Схема молекулярных орбиталей молекулы кислорода в основном (а) и возбужденных состояниях (б - синглетном) и (в - триплетном).

К настоящему времени установлено, что триплетный кислород имеет радикальный характер и реагирует с другими радикалами, что является причиной окисления. Это 1 тип окисления. Нерадикальный электрофильный синглетный кислород непосредственно реагирует с двойными связями ненасыщенных жирных кислот, обладающими связями С=С с высокими электронными плотностями. Это называют II типом фотосенсибилизированного окисления [3].

8.1 Механизм автоокисления

Автоокисление масел – типично свободнорадикальная цепная реакция, имеющая стадии инициирования, разветвления и обрыва цепи. Для автоокисления необходимо наличие жирных кислот или ацилглицеролов в радикальной форме. Атом водорода в жирной кислоте или ацилглицероле масел удаляется, и на стадии инициирования образуется радикал ациллипида.

Первичные продукты окисления – гидроперекиси липида – являются относительно стабильными при комнатной температуре и отсутствии в реакционной среде металлов. Но присутствие металлов или высокая температура способствуют их распаду с образованием алкоксильных радикалов, и тогда образуются альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры, спирты и короткоцепочечные углеводороды.

Большая часть продуктов распада гидроперекисей в окисленных пищевых маслах ответственна за появление постороннего привкуса и запаха. [3].

8.2 Фотосенсибилизированное окисление

Фотосенсибилизированное окисление масел протекает с участием синглетного кислорода. Окисление масел ускоряется при воздействии света, особенно если в них присутствуют сенсibilизаторы. Сенсibilизаторы в синглетном состоянии поглощают световую энергию очень быстро и переходят в возбуждённое состояние. Возбуждённые синглетные сенсibilизаторы могут вернуться в своё основное состояние путём испускания света (внутренняя конверсия) или при интеркомбинационном переходе. В результате интеркомбинационного перехода сенсibilизатор меняет синглетное возбуждённое состояние ($^1\text{Sen}^*$) на возбуждённое триплетное ($^3\text{Sen}^*$). В этом состоянии он может захватить водород или электрон у субстрата и образовать радикал (тип I, рисунок 5). Сенсibilизатор в возбуждённом триплетном состоянии реагирует с триплетным кислородом и образует анион супероксида путём переноса электрона. Супероксидный анион-радикал образует перекись водорода, одну из активных форм кислорода, при спонтанной дисмутации. Взаимодействие перекиси водорода с анионом супероксида в присутствии переходных металлов (Fe или Cu) приводит к образованию синглетного кислорода по реакции Габера - Вейса [3, 20].

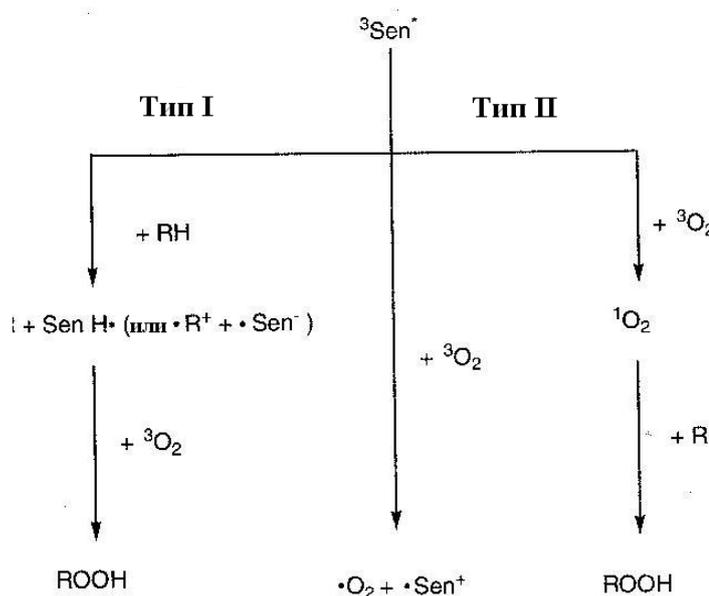


Рисунок 5 – Схемы взаимодействия триплетного сенсibilизатора с субстратом [3]

Энергия возбуждения триплетного сенсibilизатора передаётся соседней молекуле триплетного кислорода образованием синглетного при триплет-триплетной аннигиляции, и сенсibilизатор возвращается в своё основное состояние (тип II). Скорости процессов I и II типа зависят от

природы сенсibilизатора и субстрата, концентраций субстрата и кислорода. Легко окисляющиеся фенолы или амины или легко восстанавливающиеся хиноны реагируют по I типу. Олефины, диены и ароматические соединения, которые не так легко окисляются или восстанавливаются, реагируют по II типу [3].

8.3 Термическое окисление

Нагрев масла вызывает разные химические изменения, в том числе и окисление. Химический механизм термического окисления такой же, как и у автоокисления. Скорость термического окисления выше, чем автоокисления. При термическом окислении масел образуется много летучих и нелетучих продуктов. Полимеризация активно протекает при термическом окислении масла. Полимеризация протекает легче в маслах с высоким содержанием линолевой кислоты, чем в высокоолеиновых маслах [3].

8.4 Энзиматическое окисление

Окисление липидов катализируется липоксигеназой по нерадикальному механизму. Липоксигеназа является энзимом, содержащим железо в его активных центрах. Липоксигеназа окисляет ненасыщенные жирные кислоты, приводя к порче масла. Масла, содержащие линолевою, линоленовую и арахидоновую кислоты, являются её предпочтительными субстратами. [3].

8.5 Факторы окисления масел

Окислительная стабильность масла зависит от многих факторов, которые действуют в комплексе.

Жирнокислотный состав масел. Более ненасыщенные масла окисляются быстрее, чем менее ненасыщенные.

Способы производства масел. Сырое масло более стабильно к окислению по сравнению с дезодорированным, гидратированным, рафинированным и отбеленным, потому как в нем имеется больше токоферолов. Стабильность к окислению масла, полученного методом экстракции, в некоторых случаях выше, чем при прессовании [3].

Температура и свет. Автоокисление масел и распад гидроперекисей ускоряются с увеличением температуры. Образование продуктов автоокисления за время индукционного периода протекает медленнее при низких температурах, однако в ряде случаев наличие или отсутствие света вносит свои коррективы на этот процесс.

Температура мало влияет на окисление синглетным кислородом из-за низкой энергии активации. При окислении синглетным кислородом свет более важен, чем температура. Коротковолновое излучение оказывает большее действие, чем длинноволновое. При этом влияние света на окисление снижается с увеличением температуры. Так как окисление синглетным кислородом протекает в присутствии света, то очень важен тип упаковки масел. Хранение масел в прозрачных пластиковых бутылках на свету увеличивает возможность окисления масел, особенно нерафинированных [3].

Наличие кислорода в среде. Окисление масла может проходить при контакте с кислородом и катализатором. Их концентрации и тип кислорода влияют на окисление масла. Растворимость кислорода в масле выше, чем в воде, в сыром масле выше, чем в рафинированном. Влияние концентрации кислорода на окисление масла возрастает при высокой температуре в присутствии света и металлов (Cu, Fe) [3].

Минорные компоненты масел. Пищевые масла содержат свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, металлы, фосфолипиды, перекиси, хлорофиллы, каротиноиды, фенольные соединения и токоферолы. Некоторые из них ускоряют окисление масел, а некоторые действуют в качестве антиоксидантов. Свободные жирные кислоты имеют функциональные группы, более способные к окислению, а также снижающие поверхностное натяжение масел, что увеличивает скорость диффузии кислорода из пространства над маслом в объем, ускоряя этим его окисление [3, 21].

Металлы. Сырые масла содержат переходные металлы (железо, медь), но они частично удаляются при рафинации. Металлы увеличивают скорость окисления масла из-за снижения энергии активации на начальной стадии автоокисления. Металлы реагируют непосредственно с липидами, давая свободный радикал липида. Они также способствуют образованию активных форм кислорода и перекиси водорода. Металлы также ускоряют автоокисление масла путём разложения гидроперекисей [3, 21].

Фосфолипиды действуют в качестве антиоксидантов и прооксидантов в зависимости от их концентрации и наличия металлов. Механизм антиокислительного действия фосфолипидов пока ещё точно не изучен, но их полярные группы играют важную роль, и азотсодержащие фосфолипиды являются во многих случаях эффективными антиоксидантами. Фосфолипиды снижают окисление масел путём связывания ионов металлов в хелатный комплекс. Однако поскольку фосфолипиды имеют в составе гидрофильные и гидрофобные группы, то они снижают поверхностное натяжение масел, что увеличивает скорость диффузии кислорода в масло из воздуха над ним, ускоряя этим окисление [3, 22].

Хлорофиллы и продукты их разложения – феофитины и феофорбиды, действуют в качестве сенсбилизаторов, образующих синглетный кислород в присутствии света и атмосферного кислорода и, следовательно, ускоряют окисление масла, тогда как в темноте они проявляют антиокислительные свойства, возможно, за счёт передачи водорода свободным радикалам [3].

8.6 Антиоксиданты

Масла содержат природные антиоксиданты: токоферолы, токотриенолы, каротиноиды, фенольные соединения и стеролы. В некоторых случаях антиоксиданты специально добавляют к маслу для повышения его окислительной стабильности. Антиоксиданты продлевают индукционный период окисления, или замедляют скорость окисления. Антиоксиданты инактивируют свободные радикалы, такие как алкильные или пероксильные радикалы липидов, сдерживают влияние переходных металлов, гасят синглетный кислород и инактивируют сенсбилизаторы.

Взаимодействие между антиоксидантами может иметь характер синергизма, антагонизма или просто суммируется [3, 23].

Разные виды антиоксидантов и механизмы их действия

Токоферолы являются монофенольными соединениями и производными хроманола (рисунок 6). Они хорошо растворимы в масле и поэтому являются очень важными антиоксидантами в пищевых жирах и маслах.

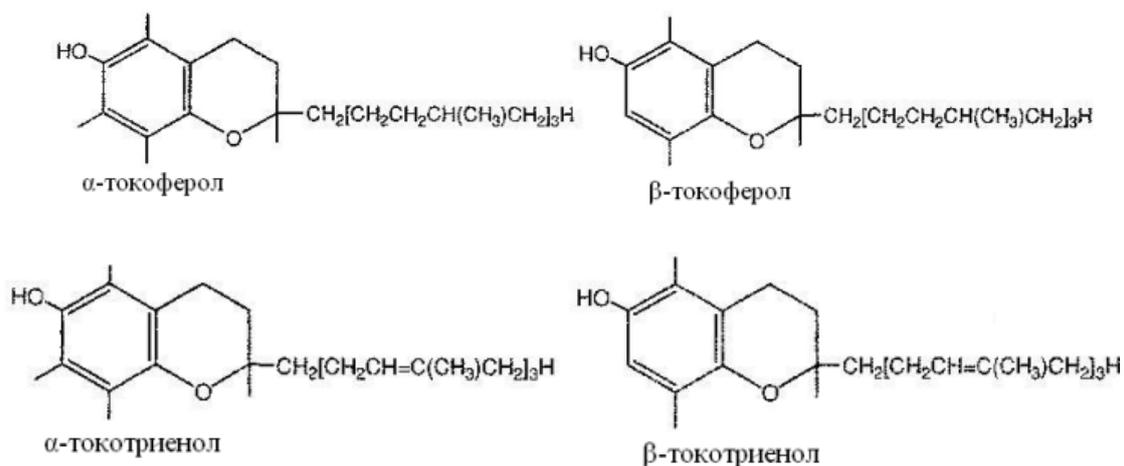


Рисунок 8 – Структурные формулы токоферолов и токотриенолов

Для улучшения стабильности масла следует удалять продукты окисления и принимать меры по защите токоферолов. [3, 24].

Полифенолы. Флавоноиды являются основными полифенолами растений. Растворимость флавоноидов в жирах и маслах очень низкая, и их роль в реакциях окисления масел не очень значима, однако они могут снижать окисление масел в эмульсиях [3].

Фенольные кислоты. Фенольные кислоты близки к флавоноидам. Антиокислительная активность фенольных кислот лимитируется проблемой их растворимости в маслах [3].

Каротиноиды могут замедлять окисление масла путём частичного поглощения света, гашения синглетного кислорода, инактивации сенсбилизаторов и нейтрализации свободных радикалов. Активность гашения каротиноидами возрастает с увеличением числа двойных связей в их молекулах [3].

Энзимы способны снижать окислительные процессы в пище. Применение ферментов и протеинов в качестве антиоксидантов ограничивается необработанными маслами, так как в процессе их переработки происходит денатурация энзимов [3, 25].

Вопросы для самоконтроля по разделу 8:

1. Какие факторы влияют на окисление пищевых масел
2. Окислительная стабильность масел.
3. Механизм автоокисления масел.
4. Механизм фотосенсибилизированного окисления масел.
5. Процесс энзиматического окисления масел?
6. Процесс термического окисления масел.
7. Что такое антиоксиданты, какова их роль?
8. Разные вида антиоксидантов и механизмы их действия.

9. Современные технологии хранения масел

Методы, позволяющие предохранить масла от окисления, могут быть:

- применением антиоксидантов-ингибиторов;
- устранением доступа воздуха;
- применением инертных газов;
- получением масел с сохранённой природной структурой масла в сферосомах (экструзионные технологии);
- смешением масел [2].

Использование одних антиоксидантов недостаточно эффективно, так как их действие начинается только тогда, когда окисление уже началось.

Для того чтобы не допустить доступ воздуха в масло, его хранят в герметичной таре.

Для защиты масла от окисления молекулярным кислородом применяют инертные газы. Основные направления применения инертных газов состоят в замещении воздушного пространства инертным газом в ёмкостях для хранения при бутилировании масла или проведение деаэрации масла путём барботирования через него азота. Однако при вскрытии такой бутылки масло имеет более высокую склонность к окислению.

Одним из путей повышения стабильности масел к окислению является купажирование – например, снижение содержания в масле линолевой кислоты за счёт смешения с маслом, содержащим большее количество олеиновой кислоты [2].

10. Инфракрасная спектроскопия как метод исследования масел

Для анализа состава масел и изменений, происходящих в них в результате различных воздействий при получении и хранении, используются все имеющиеся на сегодняшний день методы анализа. Инфракрасная спектроскопия является информативным методом изучения строения и структуры вещества и контроля за ходом реакций. Метод ИК-спектроскопии основан на поглощении веществом световых волн в диапазоне $4000 - 100 \text{ см}^{-1}$ и применяется для обнаружения конкретных функциональных групп в исследуемых веществах, для идентификации соединений, для проверки их чистоты путём сравнения спектров со спектрами индивидуальных веществ.

Подробное описание и атрибутация полос поглощения для ИК спектров масел дается в [9, 26].

Вопросы для самоконтроля по разделам 9 и 10:

1. Современные технологии хранения масел- особенности, недостатки.
2. Принципы использования ИК спектроскопия для исследования масел.

11. Примеры составов некоторых растительных масел

Оливковое масло. В состав оливкового масла входят:

- олеиновая кислота (71,2 %);
- линолевая кислота (до 10 %);
- фитостеролы;
- витамины Е, К;
- калий, кальций, железо, натрий;
- холин и бетаин.

Персиковое масло. В состав персикового масла входят:

- полиненасыщенные жирные кислоты: пальмитиновая, олеиновая, гамма-линоленовая, линолевая и др.;
- фосфор, кальций, калий, железо;
- фосфолипиды;
- токоферолы;
- витамины А, Е, В₁₅, Р, С
- калий, кальций, фосфор, железо.

Подсолнечное масло. В состав масла входят:

- жирные кислоты:
 - олеиновая 24—40%,
 - линоленовая 1%
 - пальмитиновая 3,5—6,4%,
 - линолевая 46—62%,
 - стеариновая 1,6—4,6%,
 - арахидовая 0,7—0,9%,
 - миристиновая до 0,1%;
- фосфорсодержащие вещества;
- токоферолы (содержание α-токоферола в подсолнечном нерафинированном масле одно из самых высоких);
- витамины А, D, Е, F;
- воски.

Миндальное масло. В состав масла входят:

- мононасыщенная олеиновая кислота Омега-9 (65-70%);
- полинасыщенная линолевая кислота Омега-6 (17-20%);
- триглицеридов пальмитиновой кислоты (до 6 %);
- фитостерол и токоферол,
- амигдалина,
- витамины В₂, А, Е, F
- минеральные соли (натрий, селен, медь, магний, цинк, железо, фосфор);
- каротины,
- биофлавоноиды,
- белковые вещества,
- сахара.

Масло виноградной косточки. В состав масла входят:

- пальмитоолеиновая кислота менее 1 %;
- пальмитиновая кислота (7 %);

- линолевая кислота (72 %);
- олеиновая кислота (16 %);
- стеариновая кислота (4 %);
- альфа-линоленовая кислота менее 1 %;
- витамин Е.

Масло авокадо. В состав масла входят:

- олеиновая кислота до 80%;
- альмитиновая кислота до 32%;
- линолевая кислота до 18%;
- линоленовая кислота до 5%;
- стеариновая кислота до 1,5%.
- пальмитолеиновая кислота до 13%;
- витамины А и Е, РР, К и D, В1 и В2;
- соли цинк, соли фосфатной кислоты, калий и другие микроэлементы;
- сквален;
- хлорофилл;
- фитостерины;
- лецитин;
- аминокислота гистидин.

Масло жожоба. В состав масла входят:

- жирные спирты;
- мононенасыщенные жирные кислоты:
 - эйкозеновая 70%,
 - эруковая,
 - олеиновая;
- коллаген-образные белки;
- витамин Е;
- протеины;
- аминокислоты.

Масло какао. В состав масла входят:

- стеариновая кислота — до 34 %;
- арахидиновая кислота — следы.
- лауриновая и пальмитиновая кислоты — до 25 %;
- олеиновая кислота — до 43 %;
- линолевая кислота — 2 %;
- метилксантин;
- танин;
- витамины группы А, В, С, Е и F.

Кокосовое масло. Жирные кислоты:

- лауриновая кислота 39 – 54 %
- миристиновая кислота 15 – 23%
- пальмитиновая кислота ~ 10 %
- олеиновая кислота ~9 %
- каприловая кислота ~6 %
- каприновая кислота 5 – 10 %
- стеариновая кислота ~5 %
- линолевая кислота ~3 %
- капроновая кислота ~1 %

Масло зародышей пшеницы. В состав масла входят:

- аминокислоты (метионин, триптофан, валин, лейцин, изолейцин и др.);
- пальмитиновая кислота – от 14 до 17%;
- линоленовая кислота – до 11%;
- линолевая кислота от 45 до 60%;
- олеиновая кислота составляет от 12 до 30%;
- стеариновая кислота от 0,5 до 2,3%;
- витамины E, A, D, B₁, B₂, B₃, B₅, B₆, B₉, D, PP;
- лецитин;
- глико- и фосфолипиды;
- аллантоин;
- сквален (2-3%);
- октакозанол;
- макро- и микроэлементы – фосфор, калий, железо, кальций, цинк, марганец, медь, селен, йод , сера, и др.).

Масло макадамии. В состав масла входят:

- пальмитиновая кислота – самое большое количество среди всех растительных масел, линолевая, линоленовая, олеиновая, арахидоновая, эйкозеновая, стеариновая кислоты.
- стеролы (в основном бета-ситостерол, а также кампестерол и стигмастерол);
- витамины: A, B₁, B₂, B₅, B₆, B₉, B₁₂, E и PP,
- микроэлементы: калий, кальций, магний, цинк, селен, медь и марганец, железо, фосфор и натрий.

Масло грецкого ореха. В состав масла входят:

- кислоты: линолевая 50%, олеиновая 30%, альфа-линолевая + гамма-линолевая 20%.
- витамины А, В, РР, К, С, Е,
- минералы фосфора, меди, цинка, магния, железа, кальция, йода, кобальта,
- каротиноиды;
- фитостерины;
- сфинголипиды;
- фосфолипиды.

Тыквенное масло. В состав масла входят:

- кислоты - пальмитиновая, олеиновая, стеариновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая;
- витамины А, Е, F, В₁, В₂, В₃, В₆, В₉, С, Р, Т, К;
- более 50 макро- и микроэлементов;
- фитостеролы;
- фосфолипиды;
- флавоноиды;
- хлорофилл.

Облепиховое масло. В состав масла входят:

- глицериды олеиновой, линолевой, пальмитолеиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот;
- каротиноид от 300 до 1000 и более мг/100 г;
- токоферолы;
- стерины;
- фосфолипиды;
- витамины А, Е, К;
- макро- и микроэлементы (магний, кальций, железо, кремний, марганец, никель и др.);
- органические кислоты - щавелевая, салициловая, янтарная, винная, яблочная).

Эфирные масла образуются в растениях. Они сохраняют название растения, из которого были выделены, и представляют собой в основном смесь терпенов или их производных.

12. Пальмовое масло

В данное время по объему использования пальмовое масло имеет лидирующие позиции в мире. Благодаря своему выдающемуся по

питательности составу и наличию ценных компонентов из многих биоактивных веществ пальмовое масло сейчас потребляется в более чем в 150 странах. Для экономики стран Азии, Латинской Америки и Африки оно чрезвычайно важно и обеспечивает их социально-экономическое развитие. Пальмовое масло и косточковое пальмовое масло составляют почти 30% от мирового производства масел и жиров. Лидирующие позиции на рынке в этой области занимает Малайзия. Производство пальмового масла в Индонезии всегда было сложным, а в последние годы положение усугубляется в связи с неправильными представлениями о составе пальмового масла и его пищевого преимущества по сравнению с традиционно используемыми маслами.

Африканская масличная пальма широко использовалась населением в качестве топлива, как источник продуктов питания, для производства многих необходимых в быту вещей. За последние 60 лет в регионах выращивания увеличились площади насаждений, так что теперь масличная пальма стала одним из ведущих источников получения растительного масла. Использование пальмового масла для производства продуктов питания составляет около 77%. Непрерывно увеличивается потребление этого вида масла для активно расширяющегося диапазона применений в непродовольственных областях - для производства биодизельного топлива, для получения различных олеохимических веществ.

Африканская масличная пальма (*Elaeis guineensis*) является эндемичным растением для тропической Африки, но различные ее виды имеются и в западной и в центральной Африке. Американская масличная пальма (*E. oleifera*) типична для Латинской Америки от Амазонки до северной Мексики. Оба вида произрастают в виде полудиких лесных рощ в низинах у речных окраин вблизи поселений людей.

Увеличение площади насаждений и получение разных видов масличных пальм было вызвано коммерческим интересом и хозяйственной деятельностью населения в последние сто лет. Для посадочного материала сейчас используют смешанные гибриды семян. Масличная пальма оказалась одной из самых урожайных из масличных культур, что способствует расширению площадей для ее разведения. Однако одновременно приходится решать обычные проблемы разведения культуры: необходимость поддерживать стабильность производства, обеспечивать получение большого количества пальмового масла постоянно, при том, что в процессе выращивания идет истощение подходящих земель, необходимость наличия удобных источников энергии, решение проблем с сохранением окружающей среды и наличия людских ресурсов.

С точки зрения селекции речь идет о разработке более эффективных растений, обеспечивающих получение большого процента выработки биомассы при большой плотности посадки, высокого процента получения

плодов для переработки, при этом форма дерева должна обеспечивать легкий и недорогой способ сбора. Многочисленные усилия по расширению генетической базы масличной пальмы и появление новых современных как биотехнологических, так и геномных технологий внесли значительный вклад в решение вышеперечисленных проблем.

Масличная пальма относится к роду *Elaeis*, который содержит два вида, *E. Guineensis* и *E. oleifera*. Масличная пальма считается самой эффективной масличной культурой в мире по сравнению с другими культурами того же назначения с точки зрения землепользования. Однако урожайность масличной пальмы в последнее время достигла постоянно уровня, и существует острая необходимость в улучшении урожайности этого растения. Разработаны и применяются современные методы геной инженерии для получения новых и улучшенных старых видов посадочных материалов. Геномные платформы обеспечивают необходимый ресурс для достижения поставленной цели - производства улучшенных сортов масличных пальм. Как и в случае с другими геномами растений, масличная пальма теперь секвенирована, и с падением цены секвенирования с течением времени это, как предполагается, распространится на другие геномы. К настоящему времени Малайзийский совет по пальмовому маслу обладает самой большой коллекцией зародышевой плазмы в мире. Это идеальный источник для выявления новых аллелей, необходимых для размножения.

Поскольку методы и возможности традиционного разведения растений имеют свои ограничения по времени и формированию новых сортов культуры, то методы и подходы геной инженерии были выбраны в качестве дополнительного средства для повышения урожайности и качества масличной пальмы. При использовании методов биоинженерии теоретически могут быть получены растения, несущие тот же генетический материал, что и их родоначальник. Такие новые технологии позволяют создать крупномасштабное дублирование высокопродуктивных пальм, не достигаемое с помощью обычной селекции. С увеличением населения на Земле также увеличился спрос на пальмовое масло, и есть надежда, что посадка пальм, полученных методами геной инженерии, приведет к увеличению урожайности без необходимости увеличения площади пахотных земель. С другой стороны, при применении методов геной инженерии конкретные гены, представляющие определенный интерес, могут быть быстро и непосредственно введены в геном, не затрачивая много времени на выращивание растения и затем на его скрещивание с другим. По мнению представителей стран Малайзийского Совета, трансгенные масличные пальмы будут производиться для нишевого рынка, такого как олеохимическая промышленность, смазка и нутрицевтика.

Масличная пальма (*Elaeis guineensis* Jacq.) производит непрерывный запас плодов в пазухах своих ветвей в течение всей своей жизни, начиная со второго или третьего года после посадки. В благоприятных условиях гроздья созревают в течение всего года. Сбор плодов производится вручную при использовании различных необходимых орудий. Сбор и транспортировка составляет около 15% от стоимости производства. Основной урожай масличной пальмы состоит из свежих плодов, из которых получают широкий спектр продуктов, главным из которых является сырое пальмовое масло. Из плодов масличной пальмы получают два типа масла. Получают пальмовое масло из мякоти околоплодника, содержащей 22 – 70 % жирного масла, и пальмоядровое масло из семян. В семенах содержится до 30 % масла.

Во многих районах выращивания масличная пальма страдает от вредителей и болезней. К вредителям масличной пальмы относятся насекомые, клещи, нематоды, грызуны, птицы и другие животные. Они повреждают растение и снижают его продуктивность и полезность для человека. Болезни масличной пальмы поражают различные части растений, а именно: корни, стебель, листья, соцветие и плоды. Болезни масличной пальмы могут быть вызваны грибами, бактериями, вирусами, фитоплазмой, нематодами и паразитическими растениями. Мониторинг и наблюдение за распространением, борьба с вредителями и болезнями являются постоянным и необходимым элементом выращивания на плантациях масличных пальм.

Быстрый рост малайзийской отрасли производства пальмового масла сыграл важную роль в экономике Малайзии. В связи с экономическим потенциалом пальмового масла правительство Малайзии осуществило различные стратегии для развития отрасли пальмового масла путем поощрения деятельности по добыче и переработке пальмового масла в целях увеличения национального дохода. Плантации масличных пальм в Малайзии в основном основаны на системе управления частной собственностью, государственных схемах и независимых мелких землевладельцах. Пальмовое масло имеет более низкую себестоимость, а также более низкие цены, чем основные альтернативные растительные масла. Продукты масличной пальмы в Малайзии продаются до и после переработки. Основное действие в отрасли производства пальмового масла в Малайзии заключается в ускорении посадки масличной пальмы и повышении урожайности свежих фруктов. Однако из-за всемирной кампании против пальмового масла и проблем устойчивого сельского хозяйства малайзийская индустрия пальмового масла срочно нуждается в правильных решениях.

Правительство обеспечивает инициативы и меры по дальнейшему стимулированию роста и конкурентоспособности в отрасли. Вся производственно-сбытовая цепочка охватывает выращивание и

производство, добычу сырого пальмового масла, а также производство различных видов рафинированных пальмовых масел и их смеси для пищевых и непищевых применений. Основной процесс измельчения масличной пальмы оставался относительно неизменным в течение многих лет. Он включает стерилизацию или пропаривание плодов, чтобы остановить рост свободных жирных кислот и облегчить удаление плодов со стебля, а также подготовку для экстракции масла. Отшкуренные плоды поступают в варочный котел, где их обрабатывают паром и непрерывно перемешивают, чтобы облегчить выход сырого масла перед прессованием в непрерывных шнековых прессах.

Физические и химические свойства пальмового масла мякоти и косточкового пальмового масла, извлеченного из растений, культивируемых на бразильской почве, демонстрируют значительные различия с точки зрения параметров идентификации и качества, таких как кислотное число, пероксидное число, йодное и число омыления. В бразильском фрукте содержится около 24 различных жирных кислот, входящих в состав пальмового масла, и 18 в пальмовом масле косточки. Благодаря своему климату и обширной территории суши Бразилия была выдающейся в производстве пальмового масла, особенно среди стран Латинской Америки. Стратегически растения, из которых добываются масла, были расположены недалеко от районов обработки. После извлечения сырое масло подвергается различным процессам для получения масла для пищевых продуктов, кормов и других непродовольственных целей. Переработка сырого масла осуществляется путем непрерывной физической очистки, включающей предварительную кислотную обработку, отбеливание / фильтрацию и дезодорацию. Тем не менее, по-прежнему существует много проблем для производства пальмового масла в Бразилии. Во всем мире производительность труда была низкой, и культура показала падение цен и рост затрат, особенно для семейных ферм.

Помимо Малайзии и Бразилии, активно ищут свое место на рынке масличных культур иные регионы. Недавние исследования коллекций зародышевой плазмы масличной пальмы с использованием методов молекулярной ДНК показали, что коллекции зародышевой плазмы масличной пальмы из Нигерии демонстрируют самый высокий уровень полиморфизма с наибольшим числом редких аллелей, что позволяет предположить, что Нигерия, вероятно, будет центром поиска технологий и создания нового сортового разнообразия масличной пальмы. Пальмовое масло и пальмоядровые масла производятся в Нигерии из трех производственных систем: натуральные – леса и рощи / полунатурные - рощи, мелкие фермы / средние поместья и крупные поместья. Более 70% сырого пальмового масла, произведенного в Нигерии, потребляется без рафинирования. Сырое пальмовое масло используется для различных

пищевых рецептов, включая жарку. Рафинированное отбеленное и дезодорированное пальмовое масло в основном используется для жарки пищи в бытовых и коммерческих местах. Тем не менее, текущий дефицит и нехватка сырьевого предложения в Нигерии объясняется главным образом некачественными природными натуральными материалами в роще, старостью рощ, неэффективной практикой и методами обработки, недостатком земель, которые когда-то были обработаны под масличную пальму, а теперь заняты для других сельскохозяйственных и промышленных целей. Среди прочих факторов - высокая плотность населения и сложные системы землепользования в районах выращивания масличной пальмы, смещение сельского хозяйства в городские районы, а также системная эрозия, отсутствие навыков выращивания и обработки масличной пальмы.

Существует несколько методов извлечения пальмового масла, но обычно его разделяют на два: прессование (или сухой) и экстракция (влажный). Во влажном процессе жидкость, обычно вода, используется для извлечения масла из переваренных плодов пальмы, а в сухом способе, который может быть либо периодическим, либо непрерывным, используется гидравлический пресс или винтовой пресс. Коэффициент извлечения масла и коэффициент извлечения ядра рассчитываются исходя из тоннажа сгустков свежих плодов, поступающего на мельницу, и массы произведенного масляного ядра. Масличная пальма выращивается для околоплодного масла и косточкового масла, которые, хотя и получены из плодов пальмы, по химическому составу весьма различны. От традиционных методов до высокоавтоматизированных механических технологий процесс производства двух видов масел (пальмового масла и косточкового пальмового масла) из плодов пальмы на мельницах в основном включает пропаривание и отжим. Эти процессы можно разбить на несколько этапов, причем каждый этап играет важную роль в производстве обработанного масла.

Сырые масла содержат компоненты, которые должны быть частично или полностью удалены, чтобы масло могло стать приемлемыми для потребления человеком. Поэтому сырые масла подвергаются нескольким обработкам, целью которых является удаление нежелательных второстепенных компонентов с наименьшим возможным повреждением масляной фракции и минимальными потерями желательных компонентов. Существует два основных метода обработки, известных как химическая и физическая очистка. Пальмовое масло на сегодняшний день является самым важным фракционированным маслом в мире; сырое, полу- и полностью рафинированное пальмовое масло можно фракционировать в несколько этапов, что дает доступ к нескольким продуктам для конкретных применений. Пальмовое масло является популярным сырьем для составления заменителей какао-масла после фракционирования и

полного гидрирования. Последние разработки в области непрерывного сухого фракционирования показали серьезные преимущества при применении на пальмовом масле.

Обычно исследуются и оцениваются важные физические свойства пальмового масла, которые включают содержание твердого жира, вязкость, плотность, удельный вес и показатель преломления. Исследования фазовых переходов и полиморфизма в пальмовом масле также широко освещаются в научной литературе. Универсальность и адаптивность пальмового масла для различных пищевых применений является результатом его химического состава. В общем, пальмовое масло содержит приблизительно 50% насыщенных жирных кислот, 40% мононенасыщенных жирных кислот и 10% полиненасыщенных жирных кислот. Пальмовое масло и его компоненты все чаще используются в таких продуктах, как кулинарные масла, маргарины, шортенинги и кондитерские изделия. Диверсификация продукции в отрасли производства пальмового масла требует глубокого понимания физико-химических свойств пищевого масла, имеющего глобальное значение.

Пальмовое масло обладает рядом преимущественных свойств, таких как высокая производительность, высокая термическая и окислительная стабильность и пластичность при температуре окружающей среды; однако свойства кристаллизации пальмового масла являются невыгодными из-за низкой скорости зародышеобразования и роста гранулированных кристаллов. Гранулированные кристаллы легко образуются при длительном хранении, вызывая песчаный вкус и неоднородную жировую кристаллическую структуру в конечных продуктах. Хотя многие триацилглицеролы, диацилглицеролы, свободные жирные кислоты и т. д. входят в состав пальмового масла, оно проявляет полиморфные формы. Формы α и β возникают при нормальной скорости охлаждения, а форма β также возникает при очень низкой скорости кристаллизации. Наличие диацилглицеролов и добавление пищевых эмульгаторов в пальмовое масло являются важными внешними факторами, влияющими на изменение полиморфной кристаллизации пальмового масла в объемных и эмульсионных системах. Макроскопические свойства кристаллизации пальмового масла можно частично понять, если проанализировать полиморфизм и поведение при перемешивании его основных компонентов.

Качество является важным требованием продуктов пальмового масла, и это очень важный атрибут с точки зрения торговли. Несоблюдение спецификаций качества может повлечь за собой огромные скидки или отказ от партии, если она не может быть использована по назначению. Для точного измерения качественных характеристик продуктов пальмового масла важны точные и воспроизводимые методы. Некоторых проблем ухудшения качества можно избежать, если все заинтересованные стороны производства будут надлежащим образом

соблюдать методы обработки, хранения и транспортировки. Дальнейшее снижение риска чрезмерного увеличения перекисного числа и свободной жирной кислоты может быть достигнуто без больших инвестиционных затрат. Это особенно важно в будущем, учитывая тот факт, что растет число стран, заботящихся о химических добавках в пищевых продуктах.

Пальмовое масло представляет собой липидный экстракт из свежего околоплодного масла масличной пальмы. Основными составляющими пальмового масла являются триацилглицерины, сырое пальмовое масло содержит приблизительно 1% минорных компонентов, включая каротиноиды, токоферолы и токотриенолы, фитостеролы, фосфолипиды, гликолипиды, терпеновые и алифатические углеводороды. Некоторые второстепенные компоненты, особенно каротиноиды и токоферолы и токотриенолы, не только поддерживают стабильность и качество пальмового масла, но также обладают значительными биологическими свойствами, включая антиоксидантные, противораковые, противовоспалительные, противосклеротические и понижающие холестерин свойства. Было проведено много исследований пальмового масла и его минорных компонентов. β -каротин в пальмовом масле может быть важен для улучшения дефицита витамина А в дополнение к его антиоксидантной активности и защитным эффектам против некоторых форм рака. Токотриенолы являются более сильными, чем токоферолы, с точки зрения антиоксидантной и противораковой активности.

Ученые много лет проводили исследования со структурами пальмового масла и его фракциями. Благодаря более глубокому пониманию влияния некоторых жирных кислот, длины их цепей, степени ненасыщенности и распределения на метаболизм триацилглицеринов ученые сегодня могут создавать пальмовые продукты, специально предназначенные для удовлетворения конкретных потребностей в питании или требования к здоровью. Даже если типы или расположение жирных кислот, обнаруженных в исходном пальмовом масле, могут быть не такими, как требуется, то возможно подобрать катализаторы, такие как ферменты и химические вещества, и использовать их для модификации масел в соответствии с потребностями потребителей. Эти модифицированные или вновь синтезированные липиды известны как структурированные липиды (SL). Существует много терминов, используемых для описания структурированных липидов, таких как структурированные / триглицериды, индивидуальные жиры, дизайнерские липиды, переэтерифицированные жиры, модифицированные жиры, реструктурированные жиры, и так далее. Структурированные липиды можно получить путем простого смешивания определенных количеств триацилглицеринов со средней длиной цепи и с длинной цепью. Смешивание — это экономичный и простой способ получения смеси триацилглицеринов.

Пальмовое масло является крупнейшим в мире пищевым маслом с точки зрения производства и торговли. Сбалансированный состав жирных кислот пальмового масла делает его одним из самых универсальных масел для применения в пищевой промышленности. Кроме того, сырое пальмовое масло также является одним из самых богатых диетических источников провитамина А и витамина Е. Исследования в области питания, связанные с пальмовым маслом, в первую очередь изучали его состав жирных кислот и содержание микроэлементов в отношении здоровья и болезней. Пищевая роль минорных компонентов пальмового масла в наши дни привлекла большое внимание. Несколько исследований дают убедительные доказательства того, что красное пальмовое масло можно эффективно использовать в обычных продуктах питания для предотвращения дефицита витамина А. Конкурентоспособная цена пальмового масла и хорошая биодоступность пальмовых каротиноидов дают ему больше преимуществ, чем синтетический витамин А.

Пальмовое масло — это важное и универсальное растительное масло, которое используется в качестве сырья для пищевой и непищевой промышленности. Большая часть масла используется для пищевых продуктов, таких как кулинария, маргарины, спреды, кондитерские жиры, мороженое, эмульгаторы. Будучи растительным маслом, пальмовое масло не содержит холестерина. Имеет уникальный состав жирных кислот и триацилглицерина. Он естественно полутвердый по консистенции при комнатной температуре и не требует гидрирования для использования в качестве пищевого ингредиента. Пальмовое масло является богатым источником каротиноидов и токоферолов, которые придают естественную стабильность против окислительного разрушения. Пальмовое масло также используется в качестве источника жирных кислот, витамина Е и эмульгаторов. Фракционирование пальмового масла приводит к различным фракциям с различными физическими и химическими свойствами. Индивидуальные смеси этих фракций с другими маслами используются в различных пищевых продуктах - от маргаринов до суповых смесей.

В настоящее время пальмовое масло является одним из наиболее устойчивых и важных ключевых базовых запасов для «современной» или «зеленой» промышленности благодаря высокой производительности по сравнению с другими культурами. Основным сырьем для олеохимикатов является кокосовое масло и талловое масло, что приводит к тому, что олеохимикаты имеют жирнокислотный фрагмент с четными длинами насыщенных углеродных цепей. Тем не менее, в период с 1985 по 1995 годы значение жира было значительно снижено из-за вспышки заболевания BSE. С тех пор пальмовый стеарин заменил сало во многих областях и теперь становится основным сырьем для олеохимикатов. Однако только около 10-15% пальмового масла используется для

непищевого применения. Из них около 70% используется в качестве поверхностно-активного вещества как в пищевых, так и в непродовольственных целях. Пальмовое масло сначала превращается в основные олеохимические вещества, такие как жирные кислоты, глицерин, метиловые эфиры, жирные спирты и жирные амины. Эти основные олеохимические вещества будут служить строительными блоками для многих других химических веществ.

Основываясь на результатах исследований и разработок Малайзийского совета по пальмовому маслу и различных агентств, биомасса масличных пальм - древесина имеет большой потенциал в качестве сырья для производства продукции для деревообрабатывающей промышленности. Качество продукции показало, что она сопоставима с изделиями из тропической древесины. Однако в технологической линии и параметрах ее необходимо соответствующим образом отрегулировать на основе характеристик биомассы масличной пальмы по сравнению с обычной древесиной. Одним из альтернативных сырьевых материалов для некоторых продуктов, которые традиционно изготавливались из дерева, является срубленный ствол масличной пальмы, устойчивый недревесный источник, который в изобилии доступен при пересадке. Несмотря на доступность, коммерческое использование пальмы в качестве сырья для производства фанеры, пиломатериалов и биокompозитов на основе волокон все еще не достигло желаемого уровня. Коммерческая эксплуатация стволов масличной пальмы для различных продуктов зависит от ряда факторов. К ним относятся длительная надежность устойчивых поставок, экономическая система обращения с ними и надежная конструкция технологического и производственного оборудования для удовлетворения их физических форм и размеров.

Возрастающая озабоченность в отношении энергетической безопасности и экологических проблем, таких как выбросы парниковых газов, подняла интерес к развитию возобновляемой биоэнергетики как альтернативной энергии ископаемому топливу. Будучи одним из наиболее продуктивных источников биомассы, масличная пальма обладает огромным потенциалом в качестве биоэнергетического сырья. Пальмовое масло, основной продукт из масличной пальмы, получает широкое признание во всем мире в качестве источника биодизеля. Его использование в качестве биоэнергетического сырья также приносит ряд преимуществ для окружающей среды, такие как снижение уровня CO₂, черного дыма частиц углерода, окиси углерода и двуокиси серы, поскольку это более чистая энергия. Производство пальмового масла неизбежно приводит к образованию отходов пальмового масла, поступающих с плантации или из самого стока, которые необходимо решать во избежание дополнительных экологических проблем. Возможность использования этой биомассы пальмового масла и сточных вод пальмового масла в

качестве исходного сырья для производства биоэнергии получила огромный интерес во всем мире в борьбе с энергетическим кризисом. Широко обсуждаются вопросы наличия, спроса и потенциального и будущего направления ресурсов пальмового масла в связи с отказом от использования нефти и переходу к отходам биомассы в качестве исходного сырья для преобразования биоэнергии.

Отслеживаемость — это способность хронологически связывать уникально идентифицируемые объекты таким образом, чтобы это можно было проверить.

Прослеживаемость пищевых продуктов заключается в том, что должны быть однозначно идентифицируемые партии, которые можно отслеживать по всей производственной цепочке. Круглый стол по устойчивому получению пальмового масла использует концепцию прослеживаемости, чтобы определить связь между производителями устойчивых продуктов и конечными пользователями этих продуктов. Целью разработки устойчивого пальмового масла является увеличение устойчивого производства продуктов из пальмового масла. Как сертифицированные, так и несертифицированные пальмовые продукты отслеживаются, потому что европейское законодательство особенно требовательно относится к безопасности пищевых продуктов в рамках подписанного договора «Ассоциации по международной торговле маслами, жирами и масличными культурами» (FOSFA). Они требуют от операторов знать своих поставщиков и своих клиентов. Как сертифицированное устойчивое пальмовое масло, так и обычное пальмовое масло обычно не отслеживаются в том смысле, что в любой данный момент времени можно определить происхождение груза. Однако есть одно исключение: если сертифицированное устойчивое пальмовое масло продается в соответствии с системой Identity Preserved, тогда всегда известно, откуда поступил груз.

Конференция Организации Объединенных Наций по окружающей среде и развитию (ЮНСЕД) или Саммит Земли в Рио-де-Жанейро в 1992 году заложили основу для глобального перехода к устойчивому развитию. В последнее десятилетие продолжались споры об устойчивости отрасли пальмового масла. Несмотря на то, что пальмовое масло является ключевым фактором экономического развития в тропиках, благодаря созданию рабочих мест в сельской местности и сокращению масштабов нищеты, быстрый рост промышленности для удовлетворения растущего спроса на пальмовое масло как для пищевых, так и для непродовольственных целей сопровождается критикой данной области производственной деятельности, так как она считается неустойчивой по экономической эффективности и наносит ущерб природе и местным / коренным общинам. Поэтому требуется широкое обсуждение комплекса важных проблем, стоящих перед данным сектором, в том числе – как вся

цепочка поставок решает эту проблему, путем создания многосторонней платформы – «Круглого стола по устойчивому пальмовому маслу» для стимулирования производства и использования пальмового масла.

Вопросы для самоконтроля по разделам 11 и 12:

1. Пальмовое масло – регионы распространения, источники получения, назначение селекционной работы
2. Производственно-сбытовая цепочка пальмового масла
3. Физические и химические свойства пальмового масла, биологическая ценность
4. Методы извлечения и переработки пальмового масла.
5. Основными составляющими пальмового масла
6. Другие продукты пальмового производства

13. Роль и функциональные возможности оксида цинка при облучении материала его содержащего

К настоящему времени установлено, что оксид цинка может, с одной стороны, выступать в роли светостабилизатора при воздействии УФ облучения, но, с другой стороны, обладает возможностью способствовать формированию активных форм кислорода, что, в свою очередь, приводит к деструкции материала и изменению его свойств.

Светостабилизаторы. Практически все вещества подвергаются воздействию солнечного света. Облучение веществ может стать причиной развития в них необратимой деструкции. Изменение молекулярной структуры приводит к изменениям свойств материала и к потере необходимых эксплуатационных качеств. Особенно глубокая деструкция может происходить под влиянием ультрафиолетового излучения. Скорость фотодеструкции зависит от структуры вещества, длины волны спектра воздействия, интенсивности излучения, температуры, относительной влажности, и др. Фотодеструкция и фотоокисление - взаимосвязанные процессы. Фотодеструкция представляет собой процесс поглощения определенных длин волн веществом, приводящее к разрыву химических связей в веществе и образованию свободных радикалов (Рисунок 7).

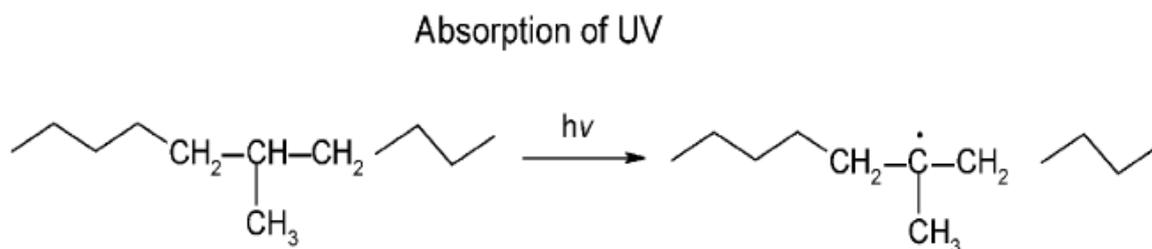


Рисунок 7 – Схема фотолиза полипропилена при облучении [27,38]

Для защиты материала от действия излучения в него вводят стабилизаторы органической и неорганической природы, при этом последние структурно стабильны под действием излучения, в отличие от органических. Одним из наиболее известных и привычных методов для защиты от УФ излучения является использование порошков оксида цинка и оксида титана и их производных с размером частиц от 0.5 до 20 мкм.

Возможны три механизма преобразования световой энергии светостабилизаторами, а именно:

- 1 – радиационное затухание;
- 2 – выделением тепла при безызлучательном затухании;
- 3 – фотохимические реакции в веществе.

Как известно, оптические свойства частиц определяются механизмом их взаимодействия с электромагнитным излучением различных длин волн, составом, размерами, методом их получения и другими факторами. Оптические свойства порошковых систем зависят от их природы - коэффициентов поглощения и рассеяния. Размер частиц и их распределение влияет на характер рассеяния света. Вариации формы и дисперсность частиц существенно определяет изменение величины поглощения - пропускания для различных длин волн. На изменение оптических характеристик может влиять изменение ширины запрещенной зоны, которая может варьироваться изменением размеров частиц, их формы, химического состава, лигандного окружения. Для разных длин волн электроны разных уровней (внешних или внутренних оболочек) дают вполне конкретный вклад в оптические характеристики, в том числе и рассеяние. Для оптического диапазона учитывается поведение только электронов внешних уровней. Именно поэтому оптические свойства нанодисперсных частиц могут сильно отличаться от характеристик объемного вещества, так, для наночастиц характерно большие величины отношения площади поверхности к объему, чем для объемных материалов. К настоящему времени установлено, что свойства частиц в наносостоянии и свойства макроскопического тела могут отличаться. Именно поэтому при применении наночастиц в материалах важен точный контроль за морфологией и распределением их по размерам. Особенно это становится сложно, когда необходимо при синтезе или использовании наночастиц в оптических средах применять меры для предотвращения агрегации наночастиц друг с другом. Для предотвращения агрегации и стабилизации дисперсной порошковой системы необходимо выбирать подходящую по природе среду, применять модифицирование их поверхности или применять другие меры для каждого конкретного случая. Помимо этого, надо учитывать, что состояние поверхности и дефектность структуры также играют важную роль в оптических свойствах оксидов металлов. На спектры поглощения может влиять тип кристаллической решетки, ее

дефектность, замещение атомов в узлах в кристаллической решетке и между узлами. Использование разных методов легирования оксида металла другим металлом (Ag, Cu, Co и др.) увеличивает долю поверхностных дефектов, что, в свою очередь, сильно может влиять на спектр оптических свойств. Проведено много исследований, и существует вполне утвержденная практика использования мелкодисперсных оксидов металлов (TiO_2 и ZnO) для защиты от вредного воздействия ультрафиолетовых лучей. Наночастицы оксидов металлов довольно широко используются в кремах, эмульсиях и др. в качестве защиты от воздействия ультрафиолетового излучения. Однако до сих пор остается неясно, насколько справедлив вывод, что безопасно использовать их в солнцезащитных кремах при обычных бытовых условиях. В литературе приведены лишь непрямые свидетельства безопасности использования, а именно то, что частицы оксида цинка и диоксида титана не проникают в кожу. В исследованиях определялось проникновение этих частиц в кожу и распределение в ней только косвенным образом с помощью электронной микроскопии, что не дает прямого ответа [28].

Формирование активных форм кислорода. Известны работы, в которых оксид цинка используется для получения на его основе фотокатализаторов для разложения органики. Ширина запрещенной зоны оксида цинка составляет 3,37 эВ, поэтому он активен в УФ зоне. Наиболее признанным механизмом активности ZnO является образование активных форм кислорода (АФК), а именно образование гидроксильных радикалов и усиление окислительного воздействия. В ряде исследований рассматривается роль наночастиц оксида цинка для формирования активных форм кислорода [29, 30].

К настоящему времени накоплен богатый экспериментальный материал относительно фотокаталитического действия наночастиц TiO_2 при возбуждении УФ светом на бактерии. Было показано, что при увеличении концентрации фотокатализатора TiO_2 и интенсивности УФ-А света ускоряется гибель *Bacillus anthracis* [31]. Объясняется этот эффект тем, что оксид титана также, как и оксид цинка, способны генерировать активные форма кислорода, что, в свою очередь, обуславливает их фотокаталитическую активность.

Вопросы для самоконтроля по разделу 13:

1. Светостабилизаторы - механизмы воздействия при облучении функционирования
2. Роль и функциональные возможности оксида цинка как светостабилизатора
3. Оксид цинка – как фактор формирования активных форм кислорода

14. Общие методические указания к выполнению лабораторных работ

1. До начала выполнения в лаборатории работ студент изучает правила охраны труда, техники безопасности и противопожарной профилактики и в процессе работы безоговорочно их выполняет.
2. Преподаватель определяет студентам задание на выполнение работы.
3. Для проведения в лаборатории работ студенческая группа разбивается на отдельные подгруппы.
4. Студент обязан знать последовательность проведения работы и ее практический смысл.
5. Желательно перед началом работ ознакомиться с литературой, список которой приведен в конце пособия.
6. При проведении практической работы студент должен использовать методы и приемы, соответствующие требованиям стандартов или нормам лабораторной практики.
7. Студент обязан сам, исходя из описания работы, определить, какие приборы и материалы ему нужны.
8. Все необходимые расчеты и результаты опытов студент записывает в рабочий журнал.
9. При выполнении опытов и после рабочее место нужно содержать в порядке и чистоте, при необходимости следует тщательно убрать и вымыть использованную посуду.

Оформление практических работ. В отчете по работе должны быть указаны:

- 1) название работы; кто выполнял
- 2) цель работы;
- 3) задачи работы;
- 4.) использованные материалы и методы
- 5) порядок проведения эксперимента;
- 5) полученные результаты в виде таблиц, графиков и др.
- б) выводы.

15. Описание лабораторных работ

Мастер–класс 1. «Исследование влияния оксида цинка на окислительную стабильность растительных масел в условиях воздействия температуры и облучения»

ЦЕЛЬ: Исследование влияния температуры и УФ излучения на окислительную стабильность растительных масел в присутствии оксида цинка ZnO.

ЗАДАЧИ

- Исследовать влияние повышенной температуры на оптические свойства масла.
- Исследовать влияние УФ облучения на оптические свойства масла.
- Исследовать влияние субмикронных частиц оксида цинка на оптические свойства масла при повышенной температуре.
- Исследовать влияние субмикронных частиц оксида цинка на оптические свойства масла при УФ облучении.
- Исследовать влияние субмикронных частиц оксида цинка на оптические свойства масла при УФ облучении и при повышенной температуре в условиях наличия окислителя (введение перекиси водорода)

Контроль изменения свойств масла при внешних воздействиях предполагается вести методами рефрактометрии и ИК спектроскопии. Необходимо сделать выводы о влиянии температуры, облучения и ZnO на окислительные свойства растительного масла.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Описать используемое в работе масло (выбирается из предложенных вариантов) - его свойства, структура, методы получения и биологическая роль или применение. Обязательно указать данные по показателю преломления и ИК спектрам. Описать каталитические свойства оксида цинка (под действием температуры, излучения, в присутствии кислорода). Представить ИК спектры из литературных данных.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы:

- Масло растительное (марка и фирма изготовитель)

1. Оливковое
2. Подсолнечное
3. Персик
4. Касторовое
5. Виноградной косточки

- Оксид цинка

- Перекись водорода

Использованное оборудование (укажите - марка и фирма изготовитель)

- УФ лампа (365 нм)
- Термошкаф или термоплита
- Рефрактометр
- ИК -спектрофотометр

Методика измерения показателя преломления (ПП) на рефрактометре (укажите - марка и фирма изготовитель). Составить методику работы на приборе, используя паспорт и описание прибора

Методика измерения ИК спектров на приборе (укажите - марка и фирма изготовитель). Составить методику работы на приборе, используя паспорт и описание прибора

Последовательность выполнения исследования

I. Исследование влияния температуры и облучения на стабильность свойств растительного масла (1 мл масла)

1. Измерить ПП масла и снять начальный ИК спектр.
2. Один образец масла 30 мин нагревать при $T = 80\text{ C}$, измерить ПП.
3. Второй образец масла 30 мин облучать УФ лампой, измерить ПП

В случае изменения ПП по сравнению с начальным снять ИК спектры каждого из образцов.

Если изменений ПП не зафиксировано, то:

4. Для 1 образца - 30 мин 120 C. Снять ПП и ИК спектр.
5. Для 2 образца – 30 мин УФ облучения. Снять ПП и ИК спектр

6. Исследовать полученный ИК спектр - по литературным данным атрибутировать полосы поглощения, найти изменения в спектр (сдвиг, появление или исчезновение полос) в результате воздействия температуры и облучения.

7. Сделать выводы о влиянии температуры (облучения) на изменение ПП и по изменению ИК спектров сделать выводы о причинах этого изменения (какие изменения состава произошли в результате какого воздействия).

II. Исследование влияния оксида цинка на стабильность свойств растительного масла при повышенной температуре и облучении

Добавить в каждый образец с маслом оксид цинка (0. 1г) , снять ИК спектр. (Объяснить роль оксида цинка? Зачем его добавили.).

Повторить эксперимент. Облучение и нагрев 120C в течение 1 часа. Сделать выводы о влиянии оксида цинка.

III. Исследование влияния оксида цинка на стабильность свойств растительного масла при повышенной температуре и облучении при введении перекиси водорода.

Добавить в каждый образец с маслом перекись водорода (30% перекись водорода , добавить 0.25 мл) , снять ИК спектр и ПП. (Объяснить, зачем добавили).

Повторить эксперимент. Облучение и нагрев 120С в течение 1 часа. Выпарить воду в конце эксперимента, дождаться выпадения осадка и только потом снять ПП и ИК спектры. Сделать выводы.

IV. Исследование влияния перекиси водорода на стабильность свойств растительного масла при повышенной температуре и облучении

Условия эксперимента п. III.

V. Написать отчет о проделанной исследовательской работе.

Подробно и последовательно изложить проделанную работу согласно приведенному выше описанию.

В отчете представить ИК спектры масла на всех этапах исследования, построенные с помощью имеющихся программ .

Данные по изменениям ПП занести в таблицу:

Фактор	120 °С	120 °С + УФ	120 °С + ZnO +УФ	120 °С + H ₂ O ₂ + УФ	120 °С + ZnO + H ₂ O ₂ + УФ
ПП					

Выводы. Изложить выводы и предложения.

Мастер–класс 2. «Создание и исследования полимерной матрицы для введения органических биоактивных веществ с целью возможного изучения внешних воздействий на их свойства методами оптического контроля»

1. Этап. Приготовление SiO₂ –ZnO мономерных нанокомпозитов

Цель работы: Приготовление мономерных нанокомпозитов

Задачи:

1. Фотополимеризующиеся акрилатные мономерные композиции на основе акрилатных мономеров и наночастиц.
2. Работа на аналитических весах, магнитных мешалках и ультразвуковом диспергаторе.

Материалы:

Используемые вещества:

Мономеры

1. BisA - Bisphenol A glycelorate (1 glycerol/phenol) diacrylate. Aldrich 41167-25
2. 2Car - 2-Carboxyethyl acrylate. Aldrich 553248

Наночастицы

3. ZnO – Zinc Oxide – Sygma Aldrich 205532

4. SiO₂ - Silica. Aldrich S5130

Инициатор

5. In₂ - 2,2 Dimethoxy-2-phenylacetophenone. Aldrich 19611-8

1. Сведения из теории:

Студентам следует кратко описать, что такое мономеры, полимеры, наночастицы и нанокompозиты, современные методы их изготовления. Указать использование полимерных матриц для исследования биообъектов методами терагерцовой спектроскопии. Данная работа дает студентам основные представления и навыки приготовления полимерных нанокompозитов и работы с необходимой литературой.

Приготовление нанокompозитов

Растворы приготавливаем согласно составам, приведённым в таблице 1, или могут быть предложены другие варианты.

Таблица 1. Составы растворов

№ состава	Мономеры		Наночастицы ZnO	Наночастицы SiO ₂	Инициатор In ₂
	BisA	2Car			
1	50%	50%	-	-	0.2wt%
2	50%	50%	6wt%	-	0.2wt%
3	50%	50%	-	6wt%	0.2wt%

Расчеты необходимых количеств веществ

Масса всего нанокompозита берется равной 5 г.

Масса инициатора, а также оксидов цинка и кремния (наночастиц, НЧ) согласно соотношениям, приведённым в таблице 1.

Для расчётов использовать следующие формулы:

– для расчёта массы наночастиц ZnO и SiO₂

$$M_{\text{нч}} = M \cdot 6\% / 94\%,$$

где M – масса суммы мономеров BisA и 2Car, взвешенных в равных пропорциях, 6% - массовый процент наночастиц по отношению к массе мономеров, 94% - массовый процент мономеров в нанокompозите.

– для расчёта массы In₂

$$M_{\text{In}_2} = M \cdot 0,2\% / 99,8\%,$$

где M – масса суммы мономеров BisA и 2Car, взвешенных в равных пропорциях, 0,2 % - массовый процент инициатора по отношению к массе мономеров, 99,8% - массовый процент мономеров.

Полученные расчётные данные вносятся в таблице 2.

Таблица 2. Массы веществ, необходимых для приготовления составов

Вещества	Масса веществ, г		
	Состав 1	Состав 2	Состав 3
BisA			
2Car			
In2			
ZnO			
SiO₂			

Методика приготовления нанокompозитов трёх составов, представленных в таблице 1:

1. BisA, 2Car, SiO₂, ZnO – взвешивать на технических весах AND HL - 100. In2 – на аналитических весах Shimadzu AUW – 120D.
2. Навески мономеров BisA, затем 2Car (массы представлены в таблице 2) слегка для уменьшения вязкости нагревать и размешивать на ЭММ (около 30 мин).
3. Вводить взвешенные наночастицы порциями в смесь мономеров (массы представлены в таблице 2) на ЭММ, продолжать размешивание (около 1 часа на ЭММ+УЗВ около 20 мин). Размешивать до получения однородного раствора.
4. Взвешенную навеску In2 (масса представлена в таблице 2) вводить в состав и мешать на ЭММ (около 30 мин).
5. Подготовка футляров из фольги для полученных растворов. Из-за светочувствительности растворов их необходимо поместить в специальный футляр, сделанный из фольги, чтобы предотвратить попадание прямого света на растворы.

В результате должно быть получено три композита с различными свойствами:

1. Смесь мономеров и инициатора. Прозрачный раствор малой вязкости по сравнению с другими полученными растворами.
2. Смесь мономеров, инициатора и наночастиц ZnO. Прозрачный раствор с большей вязкостью по сравнению с вязкостью первого раствора.

3. Смесь мономеров, инициатора и наночастиц SiO₂. Мутный сильнорассеивающий раствор большей вязкости по сравнению с первым раствором.

3. Задание

1. Рассчитать навески необходимых веществ по предложенным составам;
2. Составить таблицу составов в процентах и массах;
3. Приготовить нанокompозиты.

4. Порядок выполнения работы

1. Рассчитать составы нанокompозитов согласно таблице 1, данные внести в таблицу;
2. Согласно методике приготовить исходные нанокompозиции на основе смеси мономеров, наночастиц и инициатора.

Вопросы:

1. С чем может быть связано изменение вязкости мономерной смеси при введении наночастиц?
2. Какие еще известны способы приготовления нанокompозитов?

Этап 2 . Приготовление полимерных пленок разными методами

Теория: Студенты должны представить краткое описание имеющихся методов создания пленок оптического назначения , в том числе и полимерных. Данная работа дает студентам основные представления и навыки работы с УФ отверждаемыми мономерами и растворами полимеров, получению на их основе полимерных пленок разными методами.

Цель работы: Приготовление полимерных плёнок разными методами.

Объект исследования: Фотополимеризующиеся мономерные композиции на основе акрилатов, наночастиц и растворы полимера.

Использованная аппаратура:

Центрифуга, насос вакуумный, УФ- лампа

Задачи, решаемые в проекте:

- Приготовление растворов полимера;
- Изготовление прозрачных пленок на основе композиций методом УФ- отверждения;
- Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива из раствора на центрифуге;
- Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива из раствора на центрифуге с последующим отверждением;
- Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива из раствора в ограничивающую форму.

Материалы:

- 1.Используем приготовленные в этапе 1 растворы нанокompозитов.
- 2.Дописать другие.

Оборудование: составить список

I. Изготовление плёнок из мономерных нанокompозитов методом УФ- отверждения

Для работы используем мономерные нанокompозиты полученные в работе №1

Таблица 1. Составы мономерных растворов нанокompозитов

№ состава	Мономеры		Наночастицы ZnO	Наночастицы SiO ₂	Инициатор In2
	BisA	2Car			
1	50%	50%	-	-	0.2wt.%
2	50%	50%	6wt.%	-	0.2wt.%
3	50%	50%	-	6wt.%	0.2wt.%

1. Смесь мономеров и инициатора. Прозрачный раствор малой вязкости по сравнению с другими полученными растворами.
2. Смесь мономеров, инициатора и наночастиц ZnO. Прозрачный раствор с большей вязкостью по сравнению с вязкостью первого раствора.
3. Смесь мономеров, инициатора и наночастиц SiO₂. Мутный рассеивающий раствор с наибольшей вязкостью по сравнению другими растворами.

Методика приготовления

Приготовленную мономерную смесь помещают на стеклянную подложку и сверху закрывают лавсановой плёнкой, чтобы убрать ингибирующее влияние кислорода воздуха на полимеризацию. Затем образцы отверждают УФ светом в течение 10 минут с одной и 10 минут с другой стороны.

После проведения процесса УФ-полимеризации образец помещают в термостат при температуре ~60 С на 3 часа для дополимеризации. После остывания образцов для исследований защитную лавсановую плёнку удаляют.

Порядок работы

1. Подготовка стёкол и лавсана в качестве подложек и спайсеров для изготовления плёнок из полученных ранее составов (протирка

- изопропиловым спиртом лавсана и стёкол, нарезка лавсана нужных размеров).
2. Получение пленок согласно методике, представленной выше из составов таблицы. Отверждение мономерных составов проводится под УФ 15 минут. Использовать специальные очки, без которых запрещается смотреть на источник света.
 3. Прекращение облучения.
 4. Дополимеризация при температуре 55С в течении 3 часов. В результате должно быть изготовлено по 5 тонких и 5 толстых плёнок для каждого раствора, составов, приведённых в таблице 1. Толщины плёнок регулируется лавсановыми спайсерами.
 5. Дать остыть образцу, ножницами отрезать пленку.

Сохранить пленки для измерения толщин и свойств в лабораторных работах 3, 4, 5.

II Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива из раствора на центрифуге

Получение раствора для полива на центрифуге.

Для работы приготовить раствор - 8 % (мас) ПММА /толуол.

- Приготовить раствор из расчета 10 мл толуола. Использовать ПММА с молекулярной массой 350 000. Рассчитать навеску полимера ПММА.
- Навеску ПММА растворить в толуоле, использовать электромагнитную мешалку и и продолжительный нагрев в термостате при 35С
- После получения гомогенного раствора получить пленку поливом на центрифуге. Использовать в качестве подложки стекла. Методика работы на центрифуге указана на приборе. Изготовить 5 пленок ПММА на стеклянной подложке

Порядок работы на центрифуге.

1. Убедиться, что рабочая зона - чистая.
2. Выбрать металлическую насадку на платформу центрифуге такого размера, чтобы подложка полностью закрывала ее, это необходимо, чтобы рабочий раствор не проникал внутрь центрифуги. Положить подложку квадратной формы на платформу.
3. Убедиться, что все краны закрыты.
4. Открыть средний кран с надписью " Центрифуга".
5. Включить пилот, тягу - кнопка F, освещение - кнопка L.
6. Включить центрифугу - нажать кнопку "Power".
7. Последовательно нажать кнопки - " Control", "Vacuum".

8. Включить насос (под тягой) тумблером на корпусе.
9. Убедиться, что есть вакуум (подложка притянута к насадке).
10. Выставить необходимое время вращения и количество оборотов.
11. Нанести раствор на подложку.
12. Закрыть крышку.
13. Нажать кнопку "Start".
14. После окончания вращения снять крышку.
15. Выключить насос.
16. Отжать кнопки "Vacuum", "Control".
17. Снять подложку с образцом.
18. Выключить центрифугу - отжать кнопку "Power".
19. Закрыть средний кран - "Центрифуга".
20. Убрать за собой рабочую зону.

Сохранить пленки для измерения толщин на МИИ4 в лабораторной работе 3

III Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива из раствора на центрифуге с последующим УФ-отверждением

1. Для работы использовать раствор 1 таблицы 1, разбавив толуолом до необходимой вязкости. Подобрать концентрацию раствора необходимую для полива на центрифуге.
2. Изготовить 5 пленок на стеклянной подложке на центрифуге. Методика работы на центрифуге указана на приборе.
3. Политые на центрифуге пленки поместить в камеру для откачки воздуха. Закрыть камеру специальным толстым стеклом. Переключить вакуумный насос на кран с надписью "Вакуум". Включить насос на 1-2 минуты (подобрать время откачки). Выключить насос.
4. Включить УФ лампу. Подобрать время отверждения. Выключить УФ лампу.
5. Очень медленно открывать кран "Вакуум". Снять стекло и достать образец.

Сохранить пленки для измерения толщин в лабораторной работе 3.

IV Изготовление прозрачных полимерных пленок методом полива в ограничительную форму

Для работы приготовить 20 мас. % раствора ПММА/толуол. Использовать ПММА с молекулярной массой 350 000.

Рассчитать необходимое количество ПММА для приготовления из раствора пленки заданной площади и толщиной 100 мкм:

$M = \rho * V$, где ρ - плотность материала ПММА (1,19г/см³).

$V = S * d$, где S - площадь пленки, d - толщина.

Поскольку раствор полимера имеет большую вязкость, то количество полимера необходимо увеличить на 30%.

Для растворения полимера ПММА в толуоле использовать электромагнитную мешалку и продолжительный нагрев в термостате при 35 °С. После получения гомогенного раствора вылить его в предварительно вымытую форму, закрыть фильтровальной бумагой и стеклом для медленного испарения растворителя, поместить форму в специальный бокс на неделю.

Сохранить пленки для измерения толщин в лабораторной работе 3.

Задание

1. Приготовить пленки разными методами.
2. Сделать выводы о применимости разных методов изготовления полимерных пленок

Выводы.

Этап 3. Определение толщины пленок разными методами

Объект исследования: Полимерные пленки приготовлены на этапе 2.

Использованная аппаратура:

- толщиномеры,
- интерферометр МИИ-4,
- микроскоп "Olympus"

Задачи:

- Ознакомление с принципом работы интерферометра МИИ-4;
- Определение толщины пленок на интерферометре МИИ-4, толщиномерах, микроскопе;
- Сравнительный анализ предложенных способов измерения.

Составы и пленки приготовлены в лабораторных работах 1 и 2:

Состав и пленка 1: BisA/2Car(50/50)+0.2wt%In2

- Состав и пленка 2: BisA/2Car(50/50)+0.2wt% In₂+6wt% ZnO
 Состав и пленка 3: BisA/2Car(50/50)+0.2wt% In₂+6wt% SiO₂
 Состав и пленка 4: 8% ПММА (М.В. 350 000) в толуоле
 Состав и пленка 5: 20 % ПММА (М.В. 350 000) в толуоле
 Состав и пленка 6: 8% ПММА (М.В. 350 000)+ 8% 2Car в толуоле

Приборы для измерения толщины пленок:

- Толщиномер пружинный;
- Толщиномер микрометрический;
- Микроинтерферометр МИИ–4;
- Оптический микроскоп " Olympus".

I Измерения толщины пленок при помощи толщиномеров

Использовать пленки, полученные методом УФ-полимеризации и поливом в ограничительную форму (лабораторная работа 2).

Порядок работы на толщиномере пружинном:

- Поднять подвижный измерительный стержень при помощи арретира;
- Установить образец между пластинами;
- Опустить измерительный стержень;
- Записать показание толщиномера.

Толщиномер пружинный



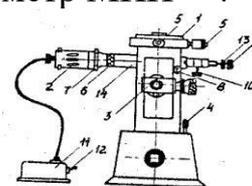
Диапазон измерения толщиномера: 0 - 25 мм,
 Цена деления шкалы индикатора: 0,1 мм,
 Пределы допускаемой погрешности измерения в стационарном положении на участке: от 0 до 1мм ± 0,1 мм
 свыше 1 мм до 25 мм ± 0,2 мм

Толщиномер микрометрический



Диапазон измерения толщиномера: 0 - 25 мм, Цена деления шкалы индикатора: 0,1 мм,
 Пределы допускаемой погрешности измерения в стационарном положении на участке: от 0 до 1мм ± 0,1 мм
 свыше 1 мм до 25 мм ± 0,2 мм

Микроинтерферометр МИИ – 4



Диапазон измерения параметров шероховатости и толщины пленок: 0,1 – 0,8 мкм,
 Увеличение при визуальном наблюдении: 500х

Порядок работы на толщиномере микрометрическом

Изучить описание прибора.

Измерить толщины пленок (3-5 штук). Данные внести в таблицы и вычислить среднее значение и погрешности.

Таблица 1 – Данные, полученные при измерении свободных тонких пленок (полученных в лабораторной работе 2) пружинным толщиномером

Метод	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Толщиномер пружинный	МКМ		
Ср. знач.			

Таблица 2 – Данные, полученные при измерении толстых пленок (полученных в лабораторной работе 2) пружинным толщиномером

Метод	Образец 1	Образец 2	Образец 3	
Толщиномер пружинный	МКМ			
Ср. знач.				

Таблица 3 – Данные, полученные при измерении тонких пленок (полученных в лабораторной работе 2) микрометрическим толщиномером

Метод	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Толщиномер микрометрический	МКМ		
Ср. знач.			

Таблица 4 – Данные, полученные при измерении толстых пленок (полученных в лабораторной работе 2) микрометрическим толщиномером

Метод	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Толщиномер микрометрический	МКМ		
Ср. знач			

Вычисление погрешности измерений для пружинного и микрометрического толщиномера:

Зная среднее значение измеренных величин \bar{d} можно рассчитать погрешность измерения по формуле:

$$\Delta \bar{A} = t_{\gamma, n-1} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$$

где n – число измерений (в данной работе 5), коэффициент Стьюдента для данного числа измерений и доверительной вероятностью 0,95 - 2,776.

Тонкие пленки:

Таблица 5 – Расчет погрешности

Пружинный толщиномер	№1	№2	№3
Данные, мкм			
Среднее значение, мкм			
Рассчитанная погрешность, мкм			
Абсолютная погрешность, %			

Таблица 6 – Расчет погрешности

Микрометрический толщиномер	№1	№2	№3
Данные, мкм			
Среднее значение, мкм			
Рассчитанная погрешность, мкм			
Абсолютная погрешность, %			

Толстые пленки:

Таблица 7 – Расчет погрешности

Пружинный толщиномер	№1	№2	№3
Данные, мкм			
Среднее значение, мкм			
Рассчитанная погрешность, мкм			
Абсолютная погрешность, %	8,5	10,1	31,1

Таблица 8 – Расчет погрешности

Микрометрический толщиномер	№1	№2	№3
Данные, мкм			
Среднее значение, мкм			
Рассчитанная погрешность, мкм			
Абсолютная погрешность, %			

II. Измерения толщины при помощи микроинтерферометра МИИ-4

Использовать для работы пленочные образцы, приготовленные поливом на центрифуге в работе 2. Измерения внести в таблицу.

Для работы на приборе следует изучить паспорт и инструкцию: «Порядок измерения толщины при помощи микроинтерферометра МИИ-4».

Для измерения на данном приборе образцы выдаются преподавателем. Получаемые в лабораторной работе 1 плёнки не используются. Данный метод применяется для точного измерения объектов. Объект измерить в пяти точках. Полученные данные измерения занести в таблицу.

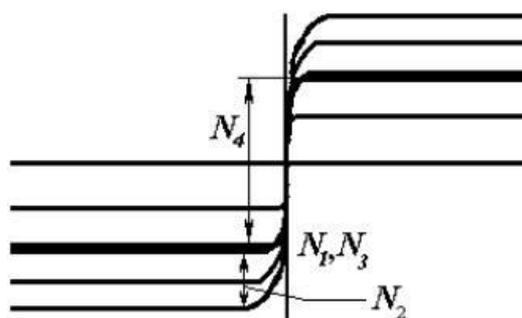


Рисунок 8- Изображение поля зрения в МИИ-4 и пример измерения отсчетов

III. Измерения толщины пленок при помощи микроскопа "Olympus"

Использовать для работы пленочные образцы, приготовленные поливом на центрифуге в работе 2. Не опираться на столик микроскопа.

Порядок работы.

Поместить объект на предметный столик. Сфокусироваться изображение на верхней поверхности. Зафиксировать показания на шкале Z. Сфокусировать изображение на подложке. Зафиксировать показания на шкале Z. По разнице величин оцениваем толщину. Произвести 5 измерений. Данные занести в таблицу.

Выводы: Сравнительный анализ методов (для каких образцов по толщине какой метод измерения надо использовать)

Этап 4. Исследование эксплуатационных свойств пленок оптического назначения.

Цель работы: Исследование твердости и показателя преломления пленок из нанокompозитов SiO_2 и ZnO

Объект исследования: полимерные пленки на основе SiO_2 или ZnO нанокompозитов .

Использованная аппаратура:

- рефрактометр,
- оптический микроскоп,
- измеритель твердости

Задачи, решаемые в проекте:

1. Расчет и измерение показателей преломления (ПП);
2. Измерение ПП фотополимеризуемой композиции и определение изменения ПП в результате фотополимеризации;
3. Определение мутности полимерных пленок на нефелометре;
4. Ознакомление с принципом работы на нефелометре твердых полимеров;
5. Определение твердости пленок по методу Бринелля;
6. Вывод – сравнение свойств акрилатных пленок.

Теория

Студентам надо составить краткое описание:

1. «Показатель преломления и способы его измерения». Принцип действия рефрактометра
2. Методы измерения твердости и микротвердости.

Методики измерений и порядок работы

Ознакомиться с паспортом рефрактометра ИРФ-454 для определения показателя преломления материалов.

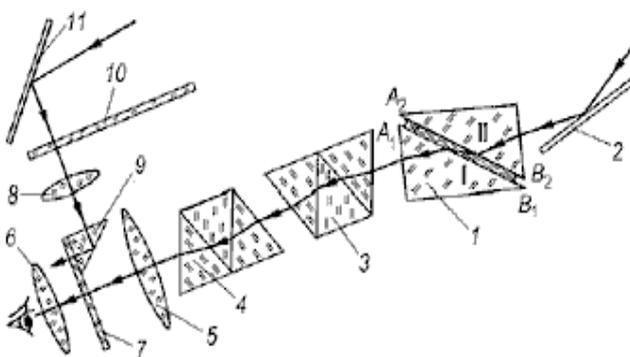


Рисунок 9 – Внешний вид и оптическая схема рефрактометра

Порядок измерения ПП. Прочитать методику измерений ПП на рефрактометре Аббе.

1. Использовать для исследований свободные пленки, полученные в ходе и\выполнения лабораторной работе 2, сняв пленки с подложки и убрав лавсановое покрытие;

2. Сделать расчет ПП для исходных мономерных растворов, для нанокомпозитных мономерных растворов и для полимерных пленок. Данные занести в таблицу;
3. Измерить ПП полимерных пленок с помощью рефрактометра Аббе. Используем формулу аддитивности для расчета показателей преломления:

$$n_{dk} = m_1 * n_1 + m_2 * n_2 + m_3 * n_3$$

В формуле m_1 , m_2 , и m_3 – концентрации компонентов 1, 2 и 3, n_1 и n_2 и n_3 – их показатели преломления.

Показатели преломления

для мономеров: 2Car ($n_d = 1.4570$); BisA ($n_d = 1.557$).

для полимеров: 2Car ($n_d = 1.497$); Bis A ($n_d = 1.581$);

для наночастиц: ZnO ($n_d = 2.029$), SiO₂ ($n_d = 1.460$).

Порядок измерения твердости по Бринелю

1. Измерение пленки надо проводить для толстой модификации и на твердой подложке;
2. Измеритель следует плотно прижимать к пленке и не сдвигать его;
3. Подобрать режим измерения: усилие P [кг·с] и время удерживания t [сек]. На образце в микроскоп должен наблюдаться четкий отпечаток без разрывов и деформаций полимера.
4. Повторить измерения 5 раз в разных точках.
5. Измерить диаметры отпечатков на микроскопе. Вычислить среднее значение диаметра отпечатка d [мкм].
6. Для расчета твердости использовать в формуле среднее значение размера отпечатка и $D = 0,75$ мм.

Задание

1. Рассчитать ПП мономерных растворов, растворов нанокомпозитов и полимерных пленок по методу аддитивности;
2. Измерить на рефрактометре Аббе ПП полимерные пленки композитов.
3. Данные занести в таблицу;
4. Определить изменение ПП в результате полимеризации;
5. Определить твердость методом Бринелля пленок;
6. Данные занести в таблицу.

Таблица свойств нанокompозитных растворов и пленок

№ нанокompозита	Показатель преломления				$\Delta n_{п-м}$ (прирост $\Pi\Pi$, произошедший в результате полимеризации)	Твердость по Бринелю
	Расчетные значения чисто мономерных растворов (по методу аддитивности)	Расчетные значения нанокompозитных мономерных растворов (по методу аддитивности)	Расчетные значения нанокompозитных пленок (по методу аддитивности)	Измеренные значения нанокompозитных пленок		
1						
				Ср.знач.		Ср.знач.

Выводы.

Этап 5. Измерение УФ и ИК спектров полимерных пленок

Цель работы: Данная работа дает студентам основные представления о спектроскопии УФ, видимого и ИК диапазонов.

Объект исследования: Пленки фотополимеризующихся полимерных композиций на основе акрилатов и наночастиц.

Использованная аппаратура:

Спектрофотометры: УФ и ИК (указать тип и модель)

Задачи:

1. Изготовление прозрачных пленок из мономерных нанокompозитов методом УФ отверждение.
2. Ознакомление работой по измерению спектров пленок на спектрофотометрах

Краткие сведения из теории УФ и ИК спектроскопии (самостоятельная работа студента)

Задание: приготовить пленки и снять их спектры на ИК спектрофотометре (для приготовления пленок использовать растворы, приготовленные заранее на этапе 1).

Таблица 1. Составы растворов

№ состава	Мономеры		Наночастицы ZnO	Наночастицы SiO ₂	Инициатор In1
	BisA	2Car			
1	50%	50%	-	-	0.2wt.%
2	50%	50%	6wt.%	-	0.2wt.%
3	50%	50%	-	6wt.%	0.2wt.%

Методика изготовления плёнок из полученных составов:

1. Подготовка стёкол и лавсана в качестве подложек и спайсеров при изготовлении плёнок из полученных ранее составов (протирка изопропиловым спиртом лавсана и стёкол, нарезка лавсана нужных размеров);
2. Изготовление плёнок из полученных растворов для получения спектров УФ и видимой области: на стекле с лавсановой подложкой (антиадгезионная пленка) со спайсерами 120 мкм, находящимися на противоположных сторонах подложки, помещается капля раствора, после чего накрывается сверху лавсановой плёнкой, при помощи пресса сдавливается и помещается под УФ – лампу на 20 мин;
3. Для ИК спектров изготавливаем максимально тонкую пленку, без спайсеров. аналогичным образом.

В результате должно быть изготовлено по 2 плёнки для каждого раствора из составов, приведённых в таблице 1.

План работы

1. Приготовить пленочные образцы;
2. Снять спектры пленок на спектрофотометре Shimadzu 1800:
 - а. спектры пленок на стеклянной подложке (канал сравнения - воздух, канал сравнения - стекло);
 - б. спектры свободных пленок (канал сравнения - воздух, канал сравнения - стекло);
 - в. Сделать диафрагму 8 мм высотой и снять спектры свободных пленок, канал сравнения – воздух;
3. Снять спектры пленок на ИК-спектрофотометре;
4. Провести сравнение спектров пленок из разных композиций.

Описание выполнения работы

1. Получение пленок согласно методике из предложенных составов;
2. Снятие спектров пленок на спектрофотометре согласно инструкции по работе со спектрофотометром Shimadzu 1800;
3. Снятие спектров пленок приготовленных из трех растворов №№ 1, 2, 3 на спектрофотометре согласно инструкции по работе с ИК спектрофотометром;
4. Провести сравнение спектров пленок из разных композиций. Определить влияние при введении наночастиц.

Этап 6. Анализ ИК спектров полимерных пленок нанокомпозитов

Вариант 1. Влияние субмикронных частиц оксида цинка на структуру полимерных нанокомпозитов.

Цель работы: определить влияние наночастиц оксида цинка на полимеризацию нанокомпозитных мономерных растворов.

Объект исследования: пленки полимерных композиций на основе акрилатов и наночастиц оксида цинка.

Использованная аппаратура: ИК-спектрофотометр.

Задачи, решаемые в проекте:

1. В ИК спектрах пленок нанокомпозитов определить спектральные линии, соответствующие функциональным группам мономеров и наночастиц;
2. Провести анализ полученных данных и предложить возможные воздействия наночастиц на изменение спектров акрилатных мономеров.

Используются пленки нанокомпозитов ранее в этапах 1-5, пленки $2Ca_2$, пленки $2Ca_2$ +наночастицы, порошок наночастиц ZnO и KBr .

3. Задание

Провести анализ ИК спектров пленок нанокомпозитов и др. с целью определения влияния наночастиц оксида цинка на процессы полимеризации.

Для работы использовать следующие ИК спектры:

- пленки нанокомпозита;
- пленки смеси мономеров;
- пленки $2Ca_2$;
- пленки $2Ca_2$ +наночастицы;
- порошок наночастиц ZnO и KBr.

4. Порядок выполнения работы

Анализ ИК спектров пленок ZnO нанокomпозитов состава таблица 1:

- 1) Использовать ИК спектры пленок, полученных из растворов № 1 и 2, а также спектры пленок 2Car, 2Car+ZnO, порошков ZnO, KBr;
- 2) Найти изменения в спектрах ZnO-нанокomпозитов по сравнению со спектром мономерной смеси. Учитывать изменения соотношения полос, исчезновение, появление, сдвиг полос;
- 3) Чтобы объяснить изменения в спектрах нанокomпозитов по сравнению со спектрами пленки из мономерной смеси атрибутировать спектральные полосы, в которых наблюдаются изменения. Для это использовать структурные формулы мономеров, выделив в них характерные функциональные группы и таблицы ИК спектров. Также использовать ИК спектры пленки 2Car, пленки 2Car+наночастицы, порошков наночастиц ZnO и KBr;
- 4) Объяснить возможное воздействие наночастиц ZnO на функциональные группы мономеров (полимеров), что является причиной изменений в ИК спектрах, и сделать заключение о механизме влияния наночастиц ZnO на процесс полимеризации в нанокomпозите.

Вариант 2. Влияние наночастиц оксида кремния на структуру полимерных нанокomпозитов.

Цель работы: определить влияние наночастиц на полимеризацию нанокomпозитных мономерных растворов

Объект исследования: пленки полимерных композиций на основе акрилатов и наночастиц.

Использованная аппаратура: ИК Фурье-спектрометр

Задачи, решаемые в проекте:

1. В ИК спектрах пленок нанокomпозитов определить спектральные линии, соответствующие функциональным группам мономеров.
2. Провести анализ полученных данных и предложить возможные воздействия наночастиц на полимеризацию акрилатных мономеров

Используемые вещества и таблица составов растворов, на основе которых методом УФ полимеризации были получены исследуемые пленочные нанокomпозиты. В данной работе используются материалы, полученные при выполнении этого мастер-класса на этапах 1-5.

Используемые вещества:

1. BisA (Bisphenol A glycelorate (1 glycerol/phenol) diacrylate. Aldrich 41167-25);
2. 2Car (2-Carboxyethyl acrylate. Aldrich 553248);
3. In₂ (2,2 Dimethoxy-2-phenylacetophenone. Aldrich 19611-8);
4. SiO₂ (Silica. Aldrich S5130).

Составы исследуемых растворов мономерных нанокомпозитов и пленок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы нанокомпозитов – растворов и пленок

№ состава	Мономеры		Наночастицы SiO ₂	Инициатор In ₂
	BisA	2Car		
1	50%	50%	-	0.2wt%
2	50%	50%	6wt%	0.2wt%

3. Задание

Провести анализ ИК спектров пленок нанокомпозитов и др. с целью определения влияния наночастиц на процессы полимеризации.

Для работы использовать следующие ИК спектры:

1. пленки нанокомпозита;
2. пленки смеси мономеров;
3. пленки 2Car;
4. пленки 2Car+наночастицы;
5. порошок наночастиц SiO₂ и KBr.

4. Порядок выполнения работы

Анализ ИК спектров пленок SiO₂ нанокомпозитов состава таблицы 1.

- 1.) Использовать ИК спектры пленок растворов № 1 и 2, а также спектры пленок 2Car, 2Car+SiO₂, порошков SiO₂, KBr.
- 2.) Найти изменения в спектрах SiO₂-нанокомпозитов по сравнению со спектром только мономерной смеси - учитывать изменения соотношения полос, исчезновение, появление, сдвиг полос.
- 3.) Чтобы объяснить изменения в спектрах нанокомпозитов по сравнению со спектрами пленки из ненаполненной мономерной смеси атрибутировать спектральные полосы, в которых наблюдаются изменения. Для это использовать структурные формулы мономеров, выделив в них характерные функциональные группы и таблицы ИК спектров. Также использовать ИК спектры

пленки 2Сar, пленки 2Сar+наночастицы, порошков наночастиц SiO₂ и KBr.

- 4.) Объяснить возможное воздействие наночастиц SiO₂ на функциональные группы мономеров (полимеров), что является причиной изменений в ИК спектрах, и сделать заключение о механизме влияния наночастиц SiO₂ на процесс полимеризации в нанокompозите

Мастер – класс 3 «Исследование влияние внешних воздействий на стабильность свойств и структуры витаминов»

Цель: Исследовать методом ИК спектроскопии и рефрактометрии влияния температуры и УФ–излучения на стабильность свойств и структуры витаминов.

Задачи

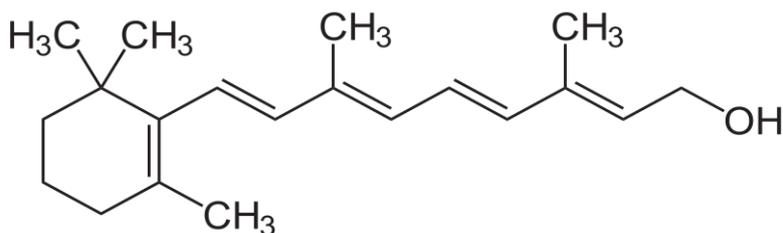
1. Исследование рефрактометрическим методом изменения свойств витамина при облучении и / или нагреве и при введении оксида цинка или оксида титана;
2. Исследование методом ИК спектрометрии изменения структуры витамина при облучении и / или нагреве и при введении оксида цинка или оксида титана;
3. Исследование методом УФ спектрометрии изменения структуры витамина при облучении и / или нагреве и при введении оксида цинка или оксида титана.

Теоретическая часть

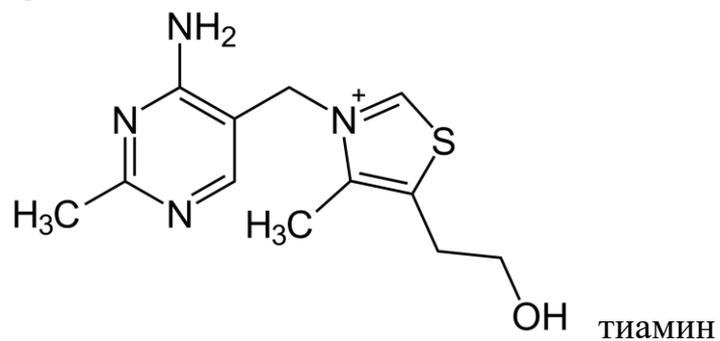
Витамины являются ценной составляющей масел. Их стабильность при внешних воздействиях способствует сохранению биологической эффективности масел. Данная работа позволяет исследовать стабильность свойств и структуры витаминов при воздействии повышенной температуры, облучения и окислительных систем.

Ниже приведены структурные формулы витаминов.

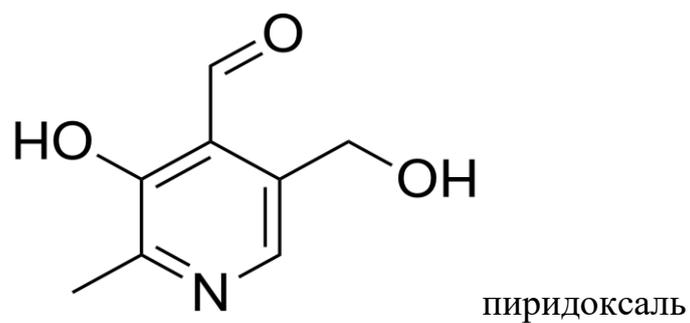
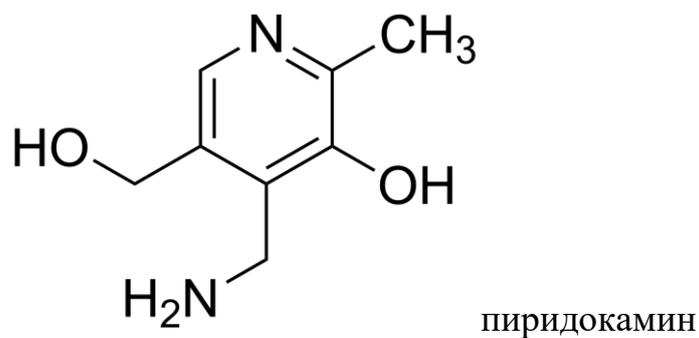
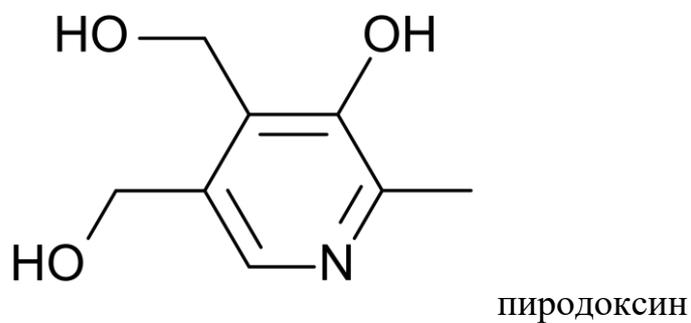
Витамин А

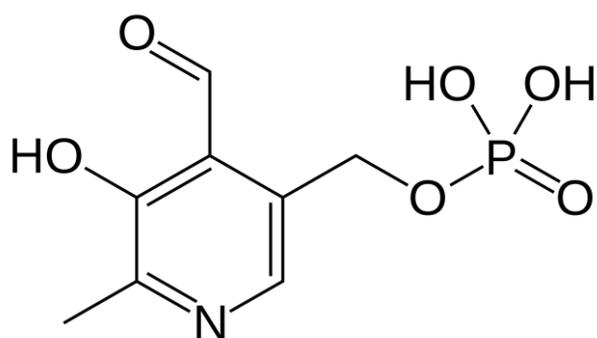


Витамин В₁



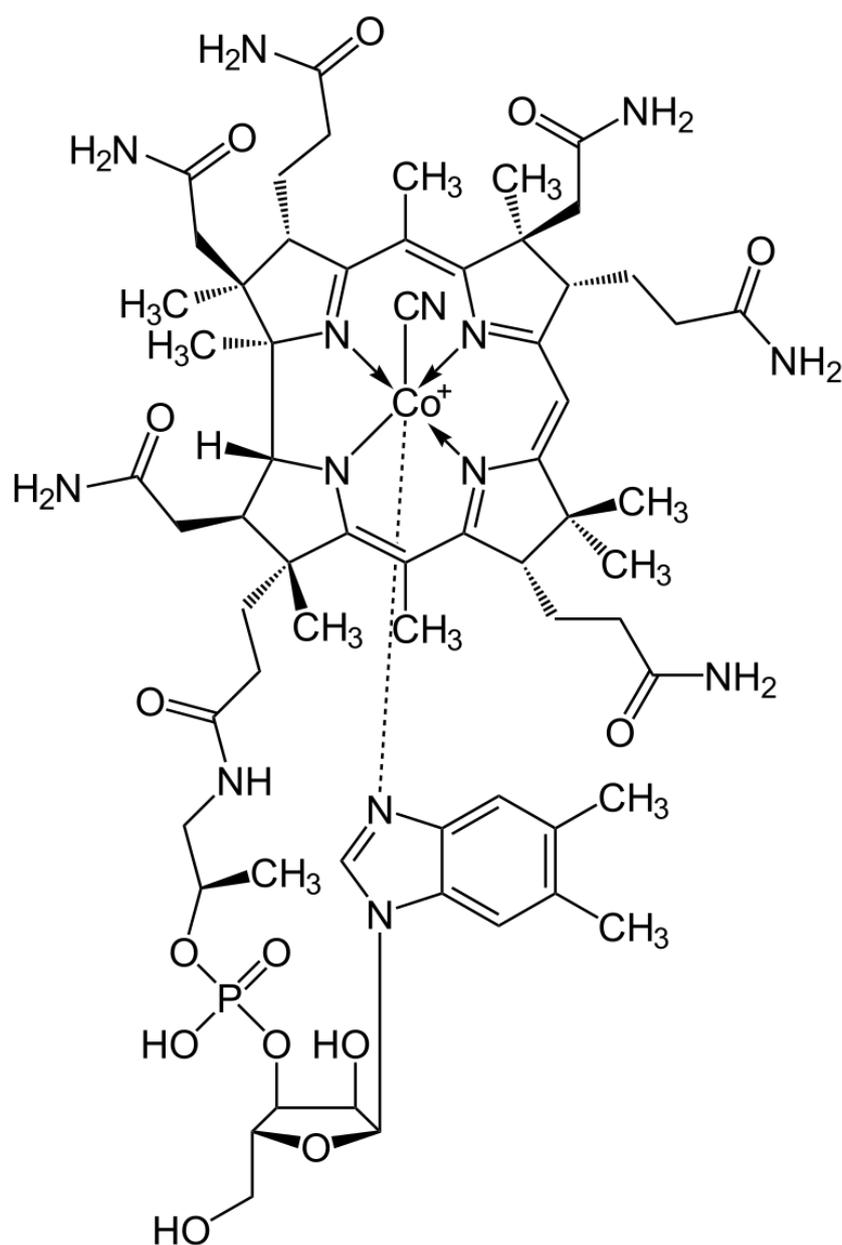
Витамин В₆ (смесь производных 3-гидрокси-2-метилпиридинов, обладающих биологической активностью пиридоксина)



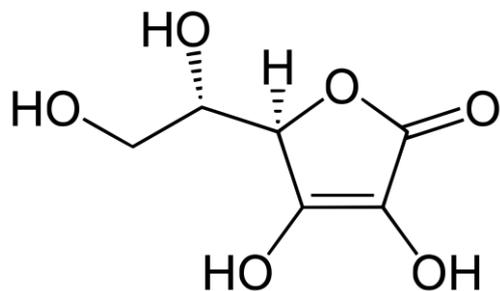


пиридоксальфосфот

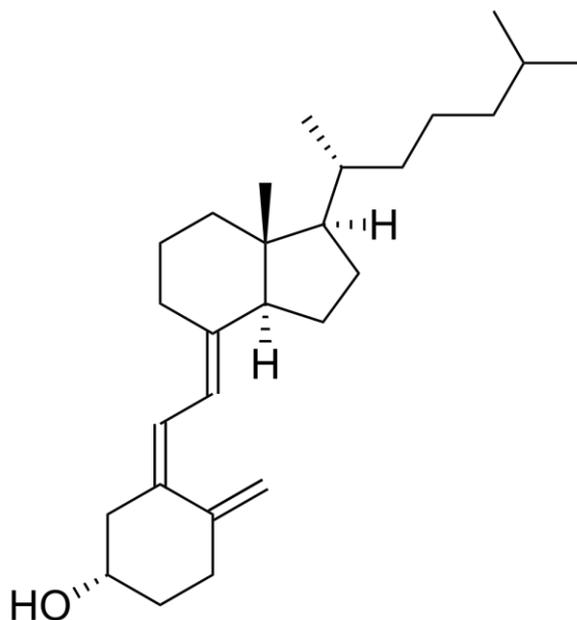
Витамин В₁₂



Витамин С



Витамин D



В работе требуется описать используемый витамин (выбирается из предложенных вариантов): его свойства, структура, методы получения, биологическая роль или применение. Отдельно подробно рассмотреть ИК-спектры или Рамановские спектры (спектры комбинационного рассеяния). Найти показатели преломления в литературе. Описать каталитические свойства оксида цинка или оксида титана.

Практическая часть

Используемые материалы:

- Витамин (марка и фирма изготовитель);
- Оксид цинка;
- Оксид титана.

Использованное оборудование (указать - марка и фирма изготовитель)

- УФ-спектрофотометр;
- ИК -спектрофотометр;
- УФ лампа (365 нм);
- Термошкаф или термоплитаоборудование.

Последовательность выполнения исследования

1. Получить раствор витамина в бюксах (4 штуки) в виде водного или масляного раствора;
2. Снять исходные ИК и УФ спектры. Исследовать полученные УФ и ИК спектры (по литературным данным), атрибутировать полосы поглощения;
3. Измерить начальные показатели преломления (ПП) витамина;
4. Исследовать влияния температуры на свойства и стабильность структуры витамина:
 - Подогреть бюкс с витамином 1 час при 100 °С, зафиксировав время;
 - Снять ИК/УФ спектры и ПП. Проанализировать спектр – какие изменения произошли в спектре и чем они обусловлены;
 - Продолжать нагрев до 2 часов при 150 °С и снять спектры и ПП;
 - Продолжать нагрев в течение 3 часов, по окончании снять спектры и ПП;
 - Сделать выводы об изменении свойств;
5. Исследование влияния УФ-излучения и одновременно температуры на стабильность структуры витамина:
 - Подогреть и облучать бюкс с витамином 1 час при 100 °С, зафиксировав время;
 - Снять ИК/УФ спектры и ПП. Проанализировать спектр – какие изменения произошли в спектре и чем они обусловлены;
 - Продолжать облучение и нагрев до 2 часов при 150 °С и снять спектры и ПП;
 - Продолжать нагрев и облучение в течение 3 часов по окончании снять спектры и ПП;
 - Сделать выводы об изменении свойств;

6. Исследование влияния УФ-излучения с одновременным нагревом и наличием оксида цинка на стабильность структуры витамина:
- - Ввести в один из бюксов оксид цинка (1% от массы витамина);
 - Подогреть и облучать бюкс с витамином 1 час при 100 °С, зафиксировав время;
 - Снять ИК/УФ спектры и ПП. Проанализировать спектр – какие изменения произошли в спектре и чем они обусловлены;
 - Продолжать облучение и нагрев до 2 часов при 150 °С и снять спектры и ПП;
 - Продолжать нагрев и облучение продолжается в течение 3 часов по окончании снять спектры и ПП;
 - Сделать выводы об изменении свойств;
7. Исследование влияния УФ-излучения с одновременным нагревом и перекисью водорода на стабильность структуры витамина:
- Ввести в один из бюксов перекись водорода (1% от массы витамина);
 - Подогреть и облучать бюкс с витамином 1 час при 100С, зафиксировав время;
 - Снять ИК/УФ спектры и ПП. Проанализировать спектр – какие изменения произошли в спектре и чем они обусловлены;
 - Продолжать облучение и нагрев до 2 часов при 150С и снять спектры и ПП;
 - Нагрев и облучение продолжается в течение 3 часов по окончании снять спектры и ПП;
8. По изменению ПП и спектров сделать выводы об изменении свойств витамина при воздействии температуры, температуры и облучения, и воздействии оксида цинка и пероксида водорода. Провести сравнение.

Мастер–класс 4. «Получение масла из сырья, исследование его оптических свойств и окислительной способности»

Цель: получение масла из сырья методом прессования и экстракции и изучение его свойств

Задачи:

1. Получить масло методом прессования и экстракции;
2. Рассчитать выход продукта;

3. Снять показатели преломления полученных масел;
4. Снять УФ и ИК спектры;
5. Определить окислительную стабильность.

Материалы:

1. Семечки подсолнуха и тыквы;
2. Орехи грецкий и макадами;
3. Гексан;
4. Перекись водорода.

Оборудование

1. Пресс;
2. Термошкаф;
3. Весы;
4. Мешалка;
5. Рефрактометр;
6. ИК спектрофотометр;
7. УФ лампа;
8. Термоплита.

Теория

Предложить и обосновать технологию получения масел из растительного сырья.

Порядок работы

1. Очистка сырья;
2. Кондиционирование;
3. Измельчение;
4. Прессование;
5. Экстракция гексаном;
6. Расчет процента выхода продукта;
7. Измерение показателя преломления;
8. Снятие УФ и ИК спектров масел;
9. Определение окислительной стабильности;
10. Выводы. Сравнить оба типа сырья.

Заключение

Масла всегда занимали особое место в жизни и производственной деятельности человеческой цивилизации с древнейших времен и по настоящий день. Поэтому теоретический материал и курс практических работ, изложенные в рамках данного учебного пособия и касающиеся свойств, технологии получения, исследования окислительных особенностей и методов хранения растительных масел, будут весьма полезны и интересны с точки зрения обогащения как общего, так и профессионального кругозора обучающихся. Развитие современной науки

и техники ежегодно предлагают новые промышленные технологии и модернизацию имеющихся, применение которых в такой известной отрасли как масличные культуры позволит полнее использовать природный потенциал масел, экологически чистых и природных продуктов, практически не имеющих отрицательных воздействий на природу при получении и использовании в отличие от их синтетических аналогов. Самостоятельная работа учащихся по дальнейшему изучению этого направления путем работы со специальной литературой позволит создать глубокую базу знаний и навыков выпускнику вуза.

Данное учебное пособие состоит из тринадцати теоретических разделов, посвященных основным и специальным свойствам растительных масел из различного сырья, их составам, а также методам их получения, переработки и исследования; раздела, содержащего рекомендации по выполнению лабораторных работ и четырех мастер-классов, описывающих ход выполнения лабораторных работ. Учебное пособие является изложением курса лекций и рекомендаций по выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Виды сырья, способы получения и использования в производстве биологически активных добавок» и "Ферменты и БАВ", и предназначено для самостоятельной работы студентов, а также для подготовки к рубежной и текущей аттестации по данным дисциплинам.

Литература

1. Бирбасова, А.В. Теоретическое и экспериментальное обоснование рецептур купажированных масел функционального назначения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук . г. Краснодар – 2016.
2. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Учебное пособие / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. – Тамбов: Издательство ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 53 с.
3. Ладыгин, В.В. Конструирование оксистабильных композиций растительных масел, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург – 2015.
4. Тютюнников, Б.Н. Химия жиров: учебник / Б.Н. Тютюнников. – М. : Пищевая промышленность, 1965. – 632 с.
5. Стопский, Н.А. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья: учебник / Н.А. Стопский. – М.: Колос, 1992. – 285 с.
6. Химическая энциклопедия / гл. ред. И.Л. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – С. 376 – 384.
7. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия : учеб. / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков. – М. : Медицина, 1991. – 543 с.

8. Березов, Т.Т. Биологическая химия : учеб. / Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. – М. : Медицина, 2007. – 704 с.
9. Дюга, Г. Биоорганическая химия / Г. Дюга, К. Пенни ; пер. с англ. А.П. Пурмаль. – М. : Мир, 1983. – 564 с.
10. Щербаков, В.Г. Технология получения растительных масел / В.Г. Щербаков. – М. : Колос, 1992. – 206 с.
11. Белобородов, В.В. Основные процессы производства растительных масел / В.В. Белобородов. – М. : Пищевая промышленность, 1966. – 478 с.
12. Акаева, Т.К. Основы химии и технологии получения и переработки жиров. Ч. 1: Технология получения растительных масел : учеб. пособие / Т.К. Акаева, С.Н. Петрова. – Иваново : ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2007. – 124 с.
13. Гончаров, Г.И. Технология и оборудование для производства пищевых жиров / Г.И. Гончаров, А.А. Буша. – Киев : Урожай, 1991. – 86 с.
14. Файнберг, Е.Е. Технологическое проектирование жироперерабатывающих предприятий (рафинация и гидрогенизация жиров) / Е.Е. Файнберг, И.М. Товбин, А.В. Луговой. – М. : Лёгкая и пищевая промышленность, 1983. – 416 с.
15. Стерины и фосфолипиды, их роль в питании и здоровье человека [Электронный ресурс] – За здоровье – Режим доступа: <http://zazdorovye.ru/steriny-i-fosfolipidy-ix-rol-v-pitanii-i-zdorove-cheloveka/>
16. Кулакова С.Н. Растительные масла нового поколения и их роль в питании / Кулакова С.Н., Викторова Е.В. // Масла и жиры.-2006.- №9(67).-С. 1-5
17. Древаль А. В. Эссенциальные жирные кислоты в профилактике и лечении сосудистых осложнений сахарного диабета / А.В. Древаль, В.Б. Покровский // Вопросы питания. – 1992. - №4. – С. 6-14.
18. Полиненасыщенные жирные кислоты и их роль в мозговом кровообращении [Электронный ресурс] – Камышинское масло – Режим доступа: <http://www.kmaslo.ru/index039c.php?cnt=articles&item=11>
19. Прокопенко, Л.Г. Полиненасыщенные жирные кислоты в растительных маслах / Л.Г. Прокопенко, Л.И. Бойняжева, Е.В. Павлова // Масложировая промышленность. – 2009. – № 2. – С. 11-12.
20. Kellogg, E.W. Superoxide, hydrogen peroxide, and singlet oxygen in lipid peroxidation by a xanthine oxidase system. / E.W. Kellogg, I. Fridovich // Journal of Biological Chemistry. – 1975. – V. 250. – P. 8812–8826.
21. Miyashitau, K. Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. / K. Miyashitau, T. Takagi // Journal of the American Oil Chemists' Society. – 1986. – V. 63. – P. 1380–1384.

22. King, M.F. Effects of phospholipids on lipid oxidation of a salmon oil model system / M.F. King, L.C. Boyd, B.W. Sheldon // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1992. – V. 69. – P. 237–242.
23. Buettner, G.R. The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol and ascorbate // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 1993. – V. 300. – P. 535–43.
24. Min, D.B. Factors affecting singlet oxygen oxidation of soybean oil / D.B. Min, E.C. Lee // In: Charalambous G. (editor). *Frontiers of flavor*. – New York: Elsevier, 1988. – P. 473–98.
25. Yuan Y.V., Kitts D.D. 1997. Endogenous antioxidants: role of antioxidant enzymes in biological systems. Chapt 15. In: Shahidi F., editor. *Natural antioxidants: chemistry, health effects and application*. Champaign, Ill.: AOCS Press. p.258-70.
26. Е. И. Кнерельман, Р. С. Яруллин, Г. И. Давыдова, Г. П. Старцева, В. Я. Чуркина, П. Е. Матковский, С. М. Алдошин. Сравнительные особенности инфракрасных спектров с18-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел)
27. Albertsson, A.C. The mechanism of biodegradation of polyethylene / A.C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson // *Polymer Degradation and Stability*. – 1987. – V. 18. – P. 73-87.
28. The human stratum corneum layer: an effective barrier against dermal uptake of different forms of topically applied micronised titanium dioxide / Pflücker, F., Wendel, V., Hohenberg, H., Gartner, E., Will, T., PfeiVer, S., Wepf, R., Gers-Barlag, H. / *Skin Pharmacology and Applied Skin Physiology*. – 2001. – V. 14. – P. 92–97.
29. Enhanced antibacterial activity of nanocrystalline ZnO due to increased ROS-mediated cell injury. / Applerot, G., Lipovsky, A., Dror, R., Perkas, N., Nitzan, Y., Lubart, R., Gedanken, A. // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – I. 6. – P. 842–885
30. Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles / Song W, Zhang J, Guo J, Zhang J, Ding F, Li L, Sun Z. // *Toxicology Letters*. – 2010. – V. 199. – I. 3. – P. 389-397.
31. Prasad G.K., Agarwal G.S., Singh B., Rai G.P., Vijayaraghavan R. // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 165. – P. 506

Бурункова Юлия Эдуардовна
Успенская Майя Валерьевна
Самуйлова Евгения Олеговна

**Растительные масла: свойства, технологии получения
и хранения, окислительная стабильность**

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО**
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49