

УДК 665.3:665.124

ББК 35.782

О-93

Герасименко Евгений Олегович, доктор технических наук, профессор; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: butina_elen@mail.ru;

Бутина Елена Александровна, доктор технических наук, профессор; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: butina_elen@mail.ru;

Дубровская Ирина Александровна, кандидат технических наук; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; e-mail: butina_elen@mail.ru;

Бугаец Иван Алексеевич, кандидат технических наук; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: butina_elen@mail.ru;

Воронцова Оксана Сергеевна, кандидат технических наук, доцент; кафедра технологии жиров, косметики, товароведения, процессов и аппаратов, институт пищевой и перерабатывающей промышленности, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; 350072, г. Краснодар, ул. Московская 2; e-mail: butina_elen@mail.ru

ОЦЕНКА ПОГОНОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПОДСОЛНЕЧНЫХ МАСЕЛ, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРАТОВ ТОКОФЕРОЛОВ И ФИТОСТЕРОЛОВ

(рецензирована)

Проведен анализ количественного и качественного состава фитостеролов и токоферолов в образцах погонов дистилляции подсолнечных масел, получаемых в качестве вторичных продуктов физической рафинации. Установлено, что содержащиеся в погонах дистилляции подсолнечных масел токоферолы и фитостеролы соответствуют их аналогам, присутствующим в исходном сырье.

Уровни содержания токоферолов и фитостеролов соответствуют данным, представленным в зарубежной литературе, и позволяют рассматривать отечественные погоны дистилляции, как перспективное сырье для получения концентратов фитостеролов и токоферолов.

***Ключевые слова:** погоны дистилляции, вторичные ресурсы, фитостеролы, токоферолы.*

Gerasimenko Evgeny Olegovich, Doctor of Technical Sciences, professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE “Kuban State Technological University”; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: butina_elena@mail.ru;

Butina Elena Alexandrovna, Doctor of Technical Sciences, professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE “Kuban State Technological University”; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: butina_elena@mail.ru;

Dubrovskaya Irina Alexandrovna, Candidate of Technical Sciences; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE “Kuban State Technological University”; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: butina_elena@mail.ru;

Bugayets Ivan Alexeevich, Candidate of Technical Sciences; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE “Kuban State Technological University”; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: butina_elena@mail.ru;

Vorontsova Oxana Sergeevna, Candidate of Technical Sciences, associate professor; Department of Technology of Fats, Cosmetics, Commodity Research, Processes and Apparatus, Institute of Food and Processing Industry, FSBEI HE “Kuban State Technological University”; Russia, 350072, Krasnodar, 2 Moscovskaya str.; e-mail: butina_elena@mail.ru;

ESTIMATION OF SUNFLOWER OIL DISTILLATION CUTS AS PERSPECTIVE RAW MATERIAL FOR OBTAINING TOCOFEROL AND PHYTOSTEROL CONCENTRATES

(reviewed)

The analysis of quantitative and qualitative composition of phytosterols and tocopherols in samples of distillation cuts of sunflower oils obtained as secondary products of physical refining has been carried out. It has been found that the tocopherols and phytosterols contained in distillation cuts of sunflower oils corresponded to their analogues that are contained in the feedstock.

The levels of tocopherols and phytosterols correspond to the data presented in the foreign literature and allow us to consider domestic distillation cuts as a promising raw material for the production of phytosterols and tocopherol concentrates.

Key words: *distillation cuts, secondary resources, phytosterols, tocopherols.*

Введение.

Природные фитостеролы и токоферолы являются важными микроингредиентами, широко используемыми в современных пищевых технологиях.

Фитостеролы и их эфиры являются микроингредиентами, имеющими статус GRAS, и обладают не только технологически, но и физиологически функциональными свойствами [1-4]. Наиболее важными физиологически функциональными свойствами фитостеролов и их эфиров является гипохолестеринемическая активность, а также проявление ими противовоспалительной, антиокислительной и онкопротекторной

активностей, а их преимуществом является отсутствие негативных побочных эффектов на организм.

Согласно МР 2.3.1.2431-08 «Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения РФ» физиологическая потребность в фитостеролах составляет 300 мг/сутки [5]. В пищевых технологиях фитостеролы и их эфиры используются в качестве физиологически функционального пищевого ингредиента для обогащения широкого ассортимента продуктов питания (йогуртов, молока, хлебобулочных изделий, маргаринов, спредов, колбасных изделий и др.), а также как микроингредиент, выполняющий функции разделяющего и экранирующего агента, агента, обеспечивающего сливочность, продуктов с пониженной жирностью, улучшителя вкуса, в том числе позволяющего маскировать горечь и снижать количество вводимого подсластителя в напитках и других продуктах [2, 3].

Наряду с использованием в пищевых технологиях, фитостеролы и их эфиры являются основным исходным сырьем для фармацевтического производства стероидных препаратов, станолов и других фармацевтических средств [4, 6]. При этом, по данным [4] только производство стероидных препаратов потребляет не менее 2000 т стероидов, включая фитостеролы. Следует отметить, что из 20 наименований стероидных препаратов, включенных в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов (ЖВНЛС) Минздравсоцразвития России, 19 могут быть произведены из фитостеролов.

Использование в пищевых технологиях токоферолов в основном связано с их антиоксидантной активностью, проявление которой обеспечивает предохранение жировых компонентов от окислительной порчи и соответственно, обеспечивает удлинение сроков годности. В настоящее время расширяются направления использования токоферолов в качестве технологически функционального микроингредиента. Так, например, добавление α -токоферола в мясные продукты обеспечивает снижение содержания нитрозаминов [7]. В качестве физиологически функционального пищевого микроингредиента природные токоферолы используют для обогащения пищевых продуктов витамином Е и биоантиоксидантами. Кроме того природные токоферолы, подобно фитостеролам являются сырьем для производства фармпрепаратов [8, 9].

Основная проблема обеспечения пищевой и фармацевтической промышленности фитостеролами и токоферолами заключается в высокой импортозависимости в связи отсутствием их отечественного производства.

Несмотря на более 50-летний период попыток организовать производство фитостеролов в России, до сих пор их основными производителями являются США и Финляндия [10].

Основным экономически выгодным сырьем для промышленного получения фитостероидов и природных антиоксидантов-токоферолов являются вторичные ресурсы масложировой отрасли – погоны дистилляции растительных масел, получаемые в качестве побочных продуктов при проведении процессов дезодорации и дистилляционной (физической) рафинации [3, 4, 11-12].

В Российской Федерации переработка погонов дистилляции растительных масел с выделением фитостероидов и токоферолов в качестве самостоятельной товарной продукции до настоящего времени отсутствует.

Погоны дистилляции растительных масел, получаемые на отечественных масложировых предприятиях, в основном используются как техническое сырье для выделения жирных кислот в целях их последующего использования в мыловаренном или в лакокрасочном производствах. Незначительная доля погонов используется в производстве кормов сельскохозяйственных животных [14].

Таким образом, целью настоящих исследований являлось изучение состава токоферолов и фитостеролов в образцах погонов дистилляции растительных масел, получаемых отечественными маслоперерабатывающими предприятиями.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали образцы погонов дистилляции подсолнечных масел, полученные на различных маслоперерабатывающих предприятиях РФ. Всего было исследовано восемь образцов погонов дистилляции разных производителей.

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

Содержание и состав фитостеролов определяли с использованием газового хромато-масс-спектрометра Кристалл 5000 ХМС (Хроматек, Россия). Для количественного определения фитостеролов использовали стандартные образцы, а также фитостеролы, выделенные из растительного масла с использованием дигитонина по ГОСТ 31979.

Содержание токоферолов определяли по ГОСТ EN 12822с использованием (Agilent Technology, США).

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

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

Результаты.

Исследуемые образцы погонов дистилляции характеризовались значениями кислотного числа, составляющими от 120 до 150 мг КОН/г, что свидетельствует о том, что все они являются побочными продуктами физической рафинации, а не дезодорации предварительно нейтрализованных масел.

Усредненные результаты исследований содержания неомыляемых веществ, фитостеролов и токоферолов в образцах погонов дистилляции представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание неомыляемых веществ, фитостеролов и токоферолов в образцах погонов дистилляции

Наименование показателя	Значение показателя для образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Массовая доля, %:								
неомыляемых веществ	13,3	13,2	18,2	14,2	12,5	15,0	15,0	13,3
фитостеролов	6,2	4,5	5,5	4,7	5,0	4,1	4,8	3,9
токоферолов	2,0	1,5	1,7	1,9	2,3	1,6	2,0	1,4

Полученные данные согласуются с данными зарубежной научной литературы по составу погонов физической рафинации подсолнечных масел, согласно которым общее содержание фитостеролов составляет от 3,3 до 6,1%, а токоферолов от 1,5 до 3,4 % [16].

Согласно [16] содержание фитостеролов и токоферолов в погонах дезодорации подсолнечных масел после щелочной нейтрализации составляет в среднем 14,2 и 5,1% соответственно. Учитывая это, погоны дезодорации нейтрализованных масел традиционно считаются предпочтительным сырьем для выделения токоферолов и фитостеролов. Однако, при реализации комплексного подхода, предусматривающего наряду с выделением токоферолов и фитостеролов, получение также очищенных жирных кислот погоны физической дистилляции также могут рассматриваться как перспективное сырье для комплексного использования в технологии глубокой переработки.

Учитывая, что токоферолы и фитостеролы относятся к неомыляемым веществам, представляло интерес оценить их содержание в неомыляемой фракции. Согласно представленным данным, исследуемые образцы погонов дистилляции подсолнечных масел содержат в среднем от 13 до 15% неомыляемых веществ, среди которых от 30 до 45% приходится на долю фитостеролов и от 9 до 18% – на долю токоферолов.

Согласно литературным данным содержание неомыляемых веществ в погонах дезодорации нейтрализованного подсолнечного масла составляет в среднем 39 %, из которых на долю токоферолов приходится 9,3 %, а на долю фитостеролов 18,0 % [16]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при предварительном удалении свободных жирных кислот из погонов физической рафинации, их неомыляемая фракция является более перспективным сырьем для получения концентрата фитостеролов и токоферолов, чем неомыляемая фракция погонов дезодорации, которая по содержанию фитостеролов уступает первой в среднем в 2 раза при аналогичном содержании токоферолов.

Далее проводили идентификацию и определяли состав фитостеролов и токоферолов.

В таблице 2 представлены результаты определения состава фитостеролов в отдельных образцах анализируемых погонов физической рафинации подсолнечных масел.

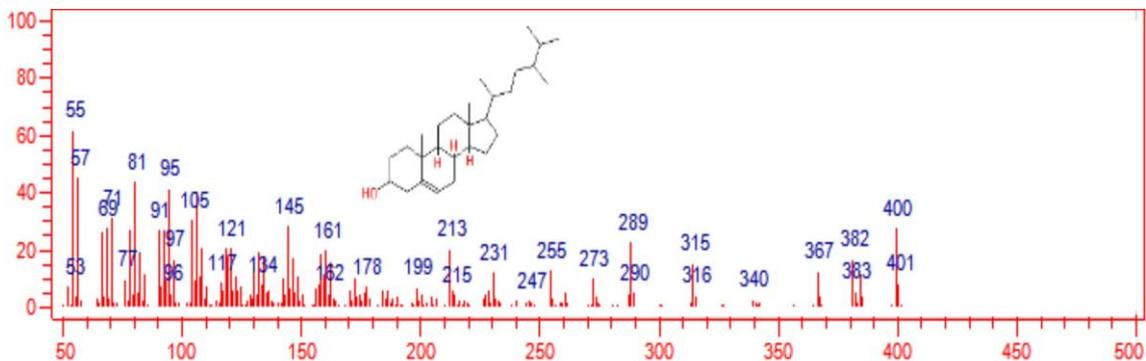
Таблица 2 – Состав фитостеролов в образцах погонов физической рафинации подсолнечных масел

Наименование показателя	Значение показателя для образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав фитостеролов, %:								
кампестерины	14,2	13,3	14,7	16,7	12,0	12,8	14,0	13,5
стигмастерины	12,7	11,2	12,4	10,6	12,0	10,4	11,9	10,8
β-ситостерины	73,1	75,5	72,9	72,3	76,0	76,8	74,1	75,7
броссикастерины		Отс.						

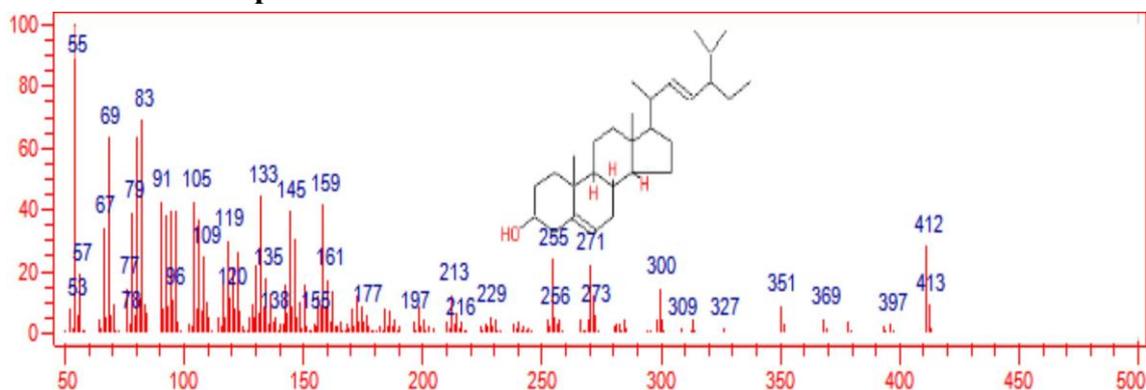
Анализ представленных данных показывает, что фитостеролы, содержащиеся в анализируемых погонах физической рафинации подсолнечных масел содержат в своем составе кампестерины, стигмастерины и β-ситостерины. Для всех образцов в составе фитостеролов преобладают (от 72 до 77%) β-ситостерины, что является характерным для

липидов семян подсолнечника. Кампестерины и стигмастерины находятся практически в равных количествах (от 10 до 17%) с незначительным преобладанием кампестеринов. Brassикастерины не обнаружены, что также является характерным для липидов семян подсолнечника. Масс-спектры и структурные формулы выделенных фитостеролов представлены на рисунке 1.

Кампестерол



Стигмастерол



β -ситостерол

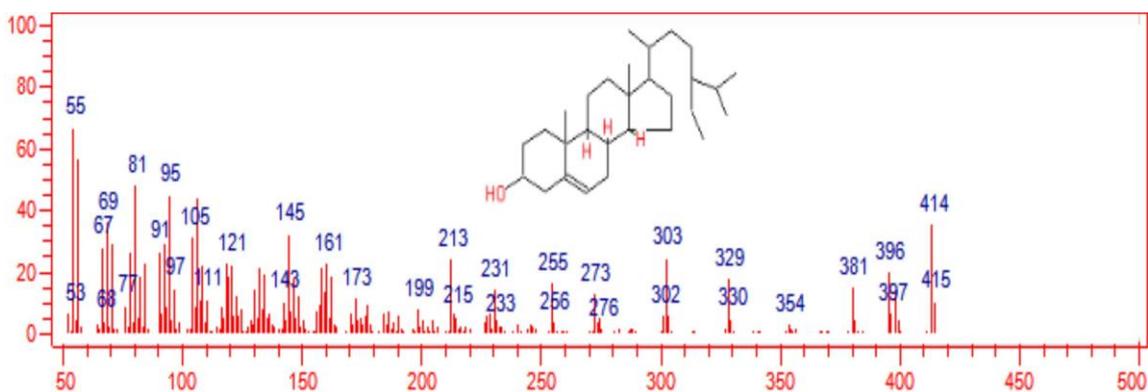


Рис. 1. Масс-спектры и структурные формулы выделенных фитостеролов

Состав токоферолов анализировали также методом хроматомасс-спектрометрии с параллельным определением по ГОСТ EN 12822 методом ВЭЖХ с использованием стандартных образцов.

Результаты, полученные разными методами, характеризовались высокой сходимостью (относительная погрешность не более 5% при уровне доверительной вероятности 0,95).

Установлено, что токоферолы, присутствующие в анализируемых образцах погонов физической рафинации в основном представлены α -токоферолами, что является характерным для липидов семян подсолнечника.

Масс-спектры и структурная формула выделенных токоферолов представлены на рисунке 2.

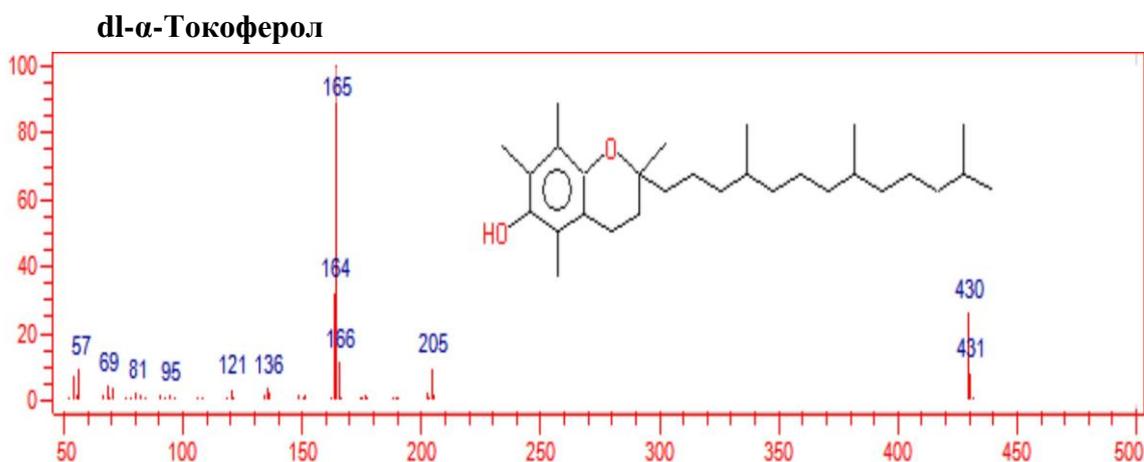


Рис. 2. Масс-спектр и структурная формула выделенного токоферола

Анализ полученных результатов показал, что исследуемые образцы погонов физической рафинации подсолнечных масел содержат фитостеролы и токоферолы в значимом количестве в виде соединений с нативной структурой и химическим составом.

В целом полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования погонов дистилляционной рафинации подсолнечных масел, производимых российскими маслоперерабатывающими предприятиями в качестве исходного сырья для получения высокотехнологичных инновационных продуктов – концентратов природных фитостеролов и токоферолов, а также жирных кислот.

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

Литература:

1. Plant sterols: factors affecting their efficacy and safety as functional food ingredients. *Lipids Health Dis.* 3, 5-23; Plat, J., Mensink, R.P., 2005.
2. Ипатова Л.Г. Разработка первых отечественных спредов, обогащенных фитостеринами // *Молочная промышленность.* 2011. №11. Режим доступа: <http://www.moloprom.ru/reader/newspapermilkcontent/?year=2011&month=11&artid=4851>
3. Cantrill R. Phytosterols, phytostanols and their esters [Электронный ресурс] // (СТА) 2008 - Page 1(13). Режим доступа: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/69/Phytosterols.pdf>.
4. Фитостерины из отходов переработки растительных масел – ценное сырье для производства стероидных лекарственных препаратов [Электронный ресурс] / Т.С.

Савинова [и др.] // Масла и жиры. 2014. №3(155). Режим доступа: <http://www.oilbranch.com/magazine/archive/viewdoc/2014/3/1188.html>.

5. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской Федерации [Электронный ресурс]: методические рекомендации МР 2.3.1.2432-08. Режим доступа: www.base.gargnt.ru.

6. Патент США 2010112185, Chem. Abstr. 152, 500183 (2010); P. Fernandes and J. M.S. Cabral, Bioresource Technology, 98 (12), 2335-2350 (2007).

7. Дамодаран Ш., Паркин К.Л., Феннема О.Р. Химия пищевых продуктов. Санкт-Петербург: Профессия, 2012. 1040 с.

8. Heinecke J.W. Clinical trials of vitamin E in coronary artery disease: is it time to reconsider the low-density lipoprotein oxidation hypothesis? //Curr. Atheroscler. Rep. 2003. №5. P. 83-87.

9. Трофимов А.Н., Чупрова В.А. Технология получения бета-ситостерина из талловых продуктов // Химия растительного сырья. 2002. №2. С. 129-132.

10. Fernandes P., Cabral J.M.S. Review. Phytosterols: Applications and recovery methods // Bioresource Technology 98. 2007. P. 2335-2350.

12. Савинова, Т.С. Извлечение смеси фитостеринов из отходов переработки соевых бобов и использование ее в производстве 9 α -гидроксиандрост-4-ен-3,17-диона / Т.С. Савинова [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2012. Т. 46, №3. С. 40-43.

13. Tocopherols and phytosterols concentration from Soybean oil deodorizer distillate / Ito V.M. [etc] // 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineerin.

14. Использование отходов перерабатывающих отраслей в животноводстве [Электронный ресурс]: научный аналитический обзор. Москва, 2011. 95 с. Режим доступа: <http://www.soyanews.ru>>ИА "Soyanews"</a.

15. Khatoon S., Raja Rajan R.G., Gopala Krishna A.G. Physicochemical Characteristics and Composition of Indian Soybean Oil Deodorizer Distillate and the Recovery of Phytosterols mailto:aggk_55@yahoo.com // JAOCS. 2010. V. 87. P. 321-326.

16. Sherazi S.T.H., Mahesar S.A. Sirajuddin Vegetable Oil Deodorizer Distillate: A Rich Source of the Natural Bioactive Components // Journal of Oleo Science. 2016.V. 65, №12. P. 957-966.

Literature

1. *Plant sterols: factors affecting their efficacy and safety as functional food ingredients. Lipids Health Dis. 3, 5-23; Plat, J., Mensink, R. P., 2005.*

2. *Ipatova L.G. Development of the first domestic spreads enriched with phytosterols // Dairy industry. 2011. No. 11. Access mode: <http://www.moloprom.ru/reader/newspapermilkcontent/?Year=2011&month=11&artid=4851>.*

3. *Cantrill R. Phytosterols, phytostanols and their esters [Electronic resource] // (CTA) 2008 - Page 1 (13). Access mode: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/69/Phytosterols.pdf>.*

4. *Phytosterols from the waste of processing vegetable oils - valuable raw materials for the production of steroid drugs [Electronic resource] / T.S. Savinova [and others] // Oils and*

fats. 2014. No. 3 (155). Access mode: <http://www.oilbranch.com/magazine/archive/viewdoc/2014/3/1188.html>.

5. Norms of physiological needs in energy and food substances for various groups of the population of the Russian Federation [Electronic resource]: methodical recommendations MP 2.3.1.2432-08. Access mode: www.base.gargnt.ru.

6. US Patent No. 2010112185, Chem. Abstr. 152, 500183 (2010); P. Fernandes and J. M. S. S. Cabral, *Bioresource Technology*, 98 (12), 2335 - 2350 (2007).

7. Damodaran Sh., Parkin KL, Fennem OR. *Chemistry of food products*. St. Petersburg: Profession, 2012. 1040 p.

8. Heinecke J.W. Clinical trials of vitamin E in coronary artery disease: is it time to reconsider the low-density lipoprotein oxidation hypothesis? // *Curr. Atheroscler. Rep.* 2003. № 5. P. 83-87.

9. Trofimov A.N., Chuprova V.A. Technology of obtaining beta-sitosterol from thallose products // *Chemistry of plant raw materials*. 2002. № 2. P. 129-132.

10. Fernandes P., Cabral J.M.S. Review. Phytosterols: Applications and recovery methods // *Bioresource Technology* 98. 2007. R. 2335-2350.

12. Savinova T.S. Extraction of a mixture of phytosterols from soybean processing waste and its use in the production of 9 α -hydroxyandrost-4-ene-3,17-dione. Savinova [and others] // *Chemical-pharmaceutical magazine*. 2012. Vol. 46, No. 3. P. 40-43.

13. Tocopherols and phytosterols from Soybean oil deodorizer distillate / Ito V.M. [etc] // 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.

14. The use of waste processing industries in livestock [Electronic resource]: a scientific analytical review. Moscow, 2011. 95 p. Mode of access: <http://www.soyanews.ru> "> IA" Soyaneews "</ a.

15. Khatoon S., Raja Rajan R.G., Gopala Krishna A.G. Physicochemical Characteristics and Composition of Indian Soybean Oil Deodorizer Distillate and the Recovery of Phytosterols // *JAOCS*. 2010. V. 87. P. 321-326.

16. Sherazi S.T.H., Mahesar S.A. Sirajuddin Vegetable Oil Deodorizer Distillate: A Rich Source of the Natural Bioactive Components // *Journal of Oleo Science*. 2016.V. 65, No. 12. P. 957-966.