

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ДЛЯ ОЧИСТКИ РАПСОВОГО МАСЛА ОТ КРАСЯЩИХ ВЕЩЕСТВ

© Е. А. Власова¹, К. А. Валужева¹, Ю. С. Соломкина¹, П. Б. Разговоров²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

² Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88
E-mail: vea1980@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 марта 2020 г.

После доработки 18 мая 2020 г.

Принята к публикации 8 июня 2020 г.

Изучена возможность применения различных видов природных порошковых и кислотно-модифицированных глинистых материалов в качестве сорбентов для очистки нерафинированного рапсового масла от красящих веществ. Показано, что содержание каротиноидов и пигментов группы хлорофилла в обработанном сорбентом низкоэруковым рапсовом масле не зависит от вида глины. Установлено, что пульверизационная обработка поверхности глин растворами янтарной и щавелевой кислот по сравнению с действием природных сорбентов приводит к незначительному (6–14%) снижению степени извлечения красящих веществ из рапсового масла.

Ключевые слова: рапсовое масло; сорбция; каротиноиды; хлорофиллы; природные глины; степень извлечения

DOI: 10.31857/S0044461820110122

Растительные жиры и масла, выпускаемые на отечественных и зарубежных масложировых предприятиях, являются источниками биологически активных веществ [1]. В связи с этим представляет интерес использование рапсового масла, которое отличается от других видов (льняного, касторового) более сбалансированным составом ω -3, ω -6 и ω -9 ненасыщенных жирных кислот [2], необходимых для жизнедеятельности человека. Рапсовое масло богато витаминами [3] и антиоксидантами [4], однако специфической особенностью по сравнению с другими растительными маслами является присутствие в нем большого количества красящих веществ, представленных каротиноидами и хлорофиллами, которые придают

продукту зеленовато-коричневый или бурый цвет и снижают его потребительскую ценность [5, 6].

Адсорбционная отбелка является одной из главных операций в стадии рафинации растительного масла, в ходе которой из него удаляются красящие вещества и снижается цветное число. В качестве сорбентов при очистке рапсового масла, как правило, используют природные отбельные земли на основе диатомита и активированные угли [7–10].

Основным преимуществом природных сорбентов перед синтетическими является их доступность, дешевизна и высокая возможность регенерации, которую рекомендуется осуществлять путем прокаливании при температуре 550–600°C в течение 2–3 ч.

Способы утилизации отработанных материалов предполагают использование их в качестве добавки в магнезиальное вяжущее, закладочные смеси и дорожные битумы, комбикорма, а также в производстве кирпича, цемента и мыльных паст [11].

Цель работы — изучение возможности применения взамен диатомита ряда недефицитных природных, а также дополнительно модифицированных органическими кислотами глин для сорбционной очистки нерафинированного рапсового масла от красящих веществ. При использовании кислот, слабых по сравнению с традиционно применяемой соляной кислотой (2–3 моль·л⁻¹), ранее [12] был установлен факт устойчивости к разрушению основных породообразующих минералов в составе сорбента с сохранением или даже усилением в отдельных случаях конечного результата адсорбции в сравнении с природным глинистым материалом. Характерно, что этот эффект достигался при комнатной температуре обработки оливкового и горчичного масел и массовом соотношении фаз ж:т = 1:1, где в качестве жидкого органического модификатора, обеспечивающего изменение поглотительных свойств поверхности твердой фазы (глины), выступал 6%-ный раствор щавелевой кислоты [13]. В связи с этим отдельный интерес вызывает оценка перспективы использования изучаемых глин, модифицированных указанным способом при 20°C, для очистки сред, полученных из семян рапса низкоэруковых сортов и имеющих во многом схожий с оливковым маслом состав (содержание ω-9 кислоты), отличающийся, однако, повышенным содержанием общих каротиноидов и хлорофиллов.

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир (ч.д.а.), гидроксид калия (х.ч.), фенолфталеин, хлороформ (х.ч.), ледяная уксусная кислота (х.ч.), иодистый калий (х.ч.), тиосульфат натрия (х.ч.), янтарная кислота (х.ч.), щавелевая кислота (х.ч.), бромистый калий (ч.д.а.), ацетон (х.ч.); масло рапсовое нерафинированное холодного отжима «Ручеек» с кислотным числом 3.7 мг·г⁻¹ и пероксидным числом 3.2 ммоль·кг⁻¹ (ООО «Ручейки», Владимирская обл.), ТУ 1941-001-756491550–2016 (из сорта семян «Неман», не содержащее эруковую кислоту при общем массовом соотношении жирных кислот ω-3 и ω-6 1:2, 10 и 20% соответственно); глины ООО НПФ «МЕДИКОМЕД» (Москва) — белая, желтая (обе — ТУ 9158-003-47308774–00) и зеленая (ТУ 9158-001-17033721–2014), представляющие собой порошки природных материалов из строительных карьеров, полученные путем прокаливании и просеивания с отбором частиц размером 2–30 мкм.

Электронные спектры поглощения масла регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Поверхность порошковой глины исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH. Предварительно образец сорбента наносили напылением тонкого слоя на углеродную подложку, а поверх наносили слой углеродного покрытия в распылительной установке. Микроснимки образцов получали при разгонном напряжении 5.0 кВ. Факт присутствия/отсутствия сорбентов в маслах после экстракции красящих веществ подтверждали с использованием атомно-абсорбционного спектрометра AACBUCK 210 VGP.

Инфракрасные спектры регистрировали на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 4000–500 см⁻¹ на образцах, предварительно высушенных до постоянной массы при 120°C и спрессованных с KBr в виде таблеток. Дифрактограммы были получены на приборе Bruker D8 Advance в условиях 2θ = 10–70° с использованием CuK_α-излучения при λ = 1.5406 Å; для расчета межплоскостных расстояний и качественной идентификации использовали программное обеспечение DIFFRAC.SUITE Eva, входящее в пакет приложений к прибору.

Получение кислотно-модифицированных глин. Поверхности порошковых глин, просушенных при температуре 120–125°C в течение 3 ч, обрабатывали с помощью пульверизатора растворами органических кислот — янтарной и щавелевой, взятыми в концентрации 6% при массовом соотношении фаз ж:т = 1:1 [13], высушивали 2–3 сут при комнатной температуре и измельчали в ступке до состояния порошка.

Определение содержания красящих веществ в масле. Все эксперименты проводили в воздушной атмосфере при 25°C. Масло (50 г) и сорбент (0.5 мас%) непрерывно перемешивали в течение 5 ч с частотой 1–2 с⁻¹ в стеклянной колбе. С интервалом 1 ч отбирали пробы масла, отфильтровывали, растворяли в ацетоне при массовом соотношении 1:5 и определяли спектрофотометрически общее содержание хлорофиллов [8, 14] и каротиноидов [15] при λ = 670 и λ = 450 нм соответственно.

Определение степени извлечения красящих веществ из рапсового масла. Степень извлечения красящих веществ из рапсового масла (α, %) рассчитывали по формулам

$$\alpha = 100 (c_{\text{кар1}} - c_{\text{кар2}}) / c_{\text{кар1}}, \quad (1)$$

$$\alpha = 100 (c_{\text{хл1}} - c_{\text{хл2}}) / c_{\text{хл1}}, \quad (2)$$

где $c_{\text{кар1}}$ и $c_{\text{кар2}}$ — концентрации каротиноидов в масле до обработки сорбентом и после контакта с сорбентом соответственно (мг·кг⁻¹); $c_{\text{хл1}}$ и $c_{\text{хл2}}$ — концентрации хлорофиллов в масле, полученных до

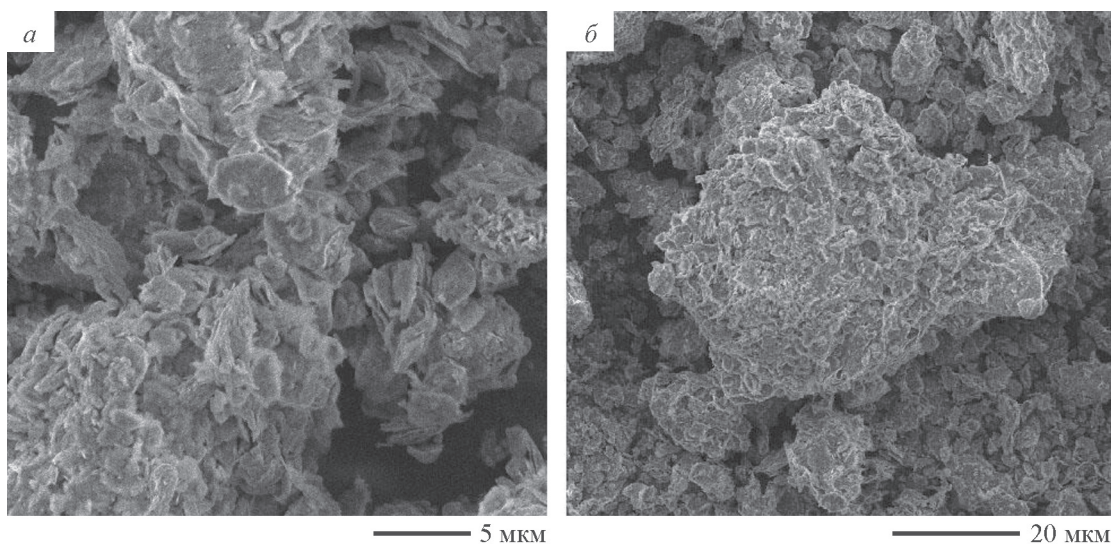


Рис. 1. Микроснимки поверхности монтмориллонитсодержащей глины.

обработки сорбентом и после контакта с сорбентом соответственно ($\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$).

Обсуждение результатов

При изучении микроснимков высушенного образца природной монтмориллонитсодержащей глины (рис. 1) было выявлено, что в формировании поверхности принимают участие как мелкие ($\leq 5 \text{ мкм}$, рис. 1, *a*), так и крупные частицы (до 30 мкм , рис. 1, *б*), при этом на ней наблюдаются сколы, характерные для монтмориллонита.

Действительно, по данным рентгенофазового анализа, основными порообразующими минералами исследуемых порошковых глин выступают монтмориллонит и кварц, а примесными компонентами являются в основном каолинит, сапонит, слюды и гидрослюды.

Структура природной глины представляет собой двухслойную кристаллическую пластину, состоящую из молекулярного слоя тетраэдров с атомом кремния в середине, объединяющим вокруг себя четыре атома кислорода, и слоя октаэдров с атомом алюминия или магния в середине, объединяющим восемь атомов кислорода [16].

Удельная площадь поверхности природной и кислотномодифицированной глины, вычисленная с использованием метода Брунауэра–Эммета–Теллера, составила 35 и $9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Согласно данным распределения по размерам, в природной глине 96% пор имеют средний диаметр $3\text{--}20 \text{ нм}$. В свою очередь глина, модифицированная растворами указанных выше органических кислот, отличается небольшим количеством макропор ($60\text{--}80 \text{ нм}$), при этом также образуются новые поры размером $13\text{--}32 \text{ нм}$.

Была изучена сорбционная активность различных природных глин (белой, желтой, зеленой), обработанных янтарной и щавелевой кислотами, в отношении красящих веществ — каротиноидов и хлорофиллов, содержащихся в значительном количестве (до 8.0

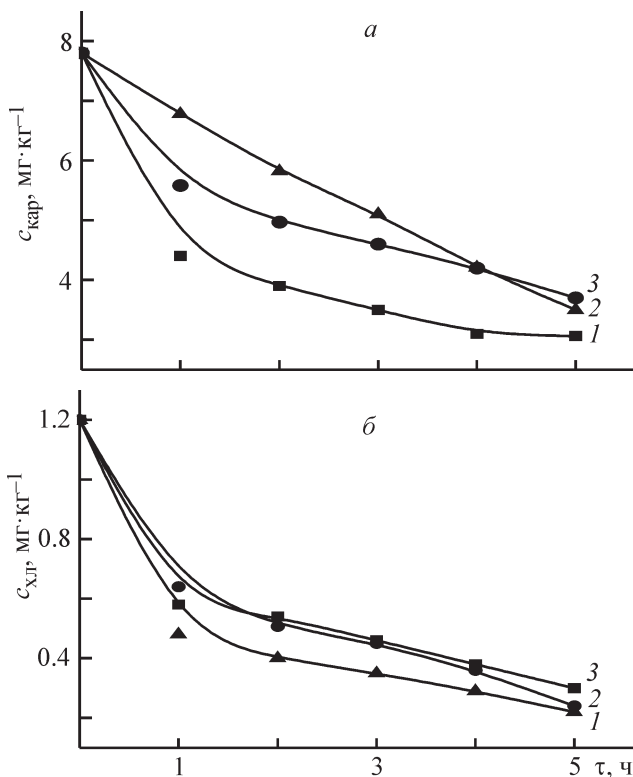


Рис. 2. Зависимость концентрации каротиноидов (*a*) и хлорофиллов (*б*) в рапсовом масле от продолжительности его обработки порошковыми природными глинами ($T = 298 \text{ К}$).

Глина: 1 — белая, 2 — зеленая, 3 — желтая.

Влияние глинистых материалов на степень извлечения красящих веществ из нерафинированного рапсового масла

Вид материала	Степень извлечения α , %, после 5 ч обработки	
	каротиноиды	хлорофиллы
Природная белая глина	57.6	81.6
Природная зеленая глина	55.1	81.0
Природная желтая глина	53.8	с78.1
Белая глина, модифицированная янтарной кислотой	49.7	78.3
Белая глина, модифицированная щавелевой кислотой	50.6	70.8
Зеленая глина, модифицированная янтарной кислотой	48.8	80.0
Зеленая глина, модифицированная щавелевой кислотой	51.3	80.3
Желтая глина, модифицированная янтарной кислотой	44.1	73.5
Желтая глина, модифицированная щавелевой кислотой	46.5	75.6

и $1.2 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно) в нерафинированном рапсовом масле.

С увеличением продолжительности контакта рапсового масла (ж) и 0.5 мас% природных глин (т) значения $s_{\text{кар}}$ и $s_{\text{хл}}$ в жидкой фазе снижаются (рис. 2), т. е. сорбционный процесс протекает достаточно активно. Также установлено, что в течение 5 ч происходит полное насыщение поверхности таких материалов красящими веществами. Аналогичный характер зависимости наблюдается при использовании в качестве сорбентов глин, модифицированных 6%-ными растворами щавелевой и янтарной кислот.

Характерно, что степень извлечения из рапсового масла каротиноидов и хлорофиллов природными глинистыми материалами практически не зависит от вида последних (см. таблицу). Пульверизационная обработка всех глин растворами щавелевой и янтарной кислот в отличие от нагревания в сильной соляной кислоте приводит к незначительному снижению степени сорбции красящих веществ из низкоэрукового рапсового масла, вероятно, за счет химического связывания органической кислоты с поверхностью сорбента и частичного блокирования пор.

В пользу образования химической связи свидетельствуют данные инфракрасной спектроскопии кислотнo-модифицированных образцов глинистых материалов. Снижение интенсивности полос в области $3700\text{--}3620 \text{ см}^{-1}$ (отвечают валентным колебаниям поверхностных ОН-групп) и уширение полосы при $1740\text{--}1580 \text{ см}^{-1}$ интерпретируются нами как результат воздействия на поверхность твердой фазы карбоксильной группы органической кислоты [12]. При этом падение активности извлечения каротиноидов и хлорофиллов из рапсового масла под воздействием на него кислотнo-модифицированных глин не слишком заметно и составляет в среднем 14 и 6% соответственно.

Обнаружено, что степень извлечения хлорофиллов из рапсового масла в случае использования природной белой или зеленой глины (при одинаковой продолжительности контакта твердой и жидкой фаз) идентична таковой (81.0–82.0%), достигаемой на образце диатомита при температуре 105°C и концентрации сорбента 0.8 мас%, при этом указанные значения превышают приведенные в настоящей работе (20°C , 0.5 мас%) в 5.3 и 1.6 раза соответственно [13].

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии выявлено отсутствие сорбентов в рапсовом масле после экстракции из него в течение 5 ч каротиноидов и пигментов группы хлорофилла и разделения фаз на фильтре.

Выводы

Природные глинистые материалы проявляют высокую сорбционную активность в отношении красящих веществ из низкоэруковых сортов рапсового масла. Степень извлечения каротиноидов и хлорофиллов, входящих в состав данного растительного масла, составляет в среднем 53 и 79% соответственно.

Показано, что содержание пигментов в обработанном сорбентом рапсовом масле практически не зависит от вида порошковой природной глины (белая, желтая, зеленая). Максимальное различие сорбционной активности указанных материалов в отношении примесных каротиноидов и хлорофиллов масла составляет не более 6 и 4% соответственно.

Установлено, что обрызгивание из пульверизатора поверхности природных монтмориллонитсодержащих глин растворами янтарной и щавелевой кислот, взятыми в концентрации 6% при массовом соотношении фаз ж:т = 1:1, приводит при использовании таких сорбционных материалов к некоторому (6–14%) снижению степени извлечения красящих веществ из низкоэрукового рапсового масла.

Результаты работы свидетельствуют о перспективности использования природных глин в масло-жировой промышленности в качестве эффективных сорбентов для очистки рапсового масла от красящих веществ.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность рецензенту статьи и научному редактору журнала М. Л. Хрущевой за ценные рекомендации при подготовке текста статьи к печати.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Власова Елена Александровна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8954-0278>

Валуева Ксения Алексеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4507-0438>

Соломкина Юлия Сергеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0212-562X>

Разговоров Павел Борисович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0514-5770>

Список литературы

- [1] *Gunstone F. D.* Production and trade of vegetable oils // *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. London: Blackwell Publ. Ltd, 2011. P. 1–17.
- [2] *Ли Е. В., Молчанова Е. Н.* К вопросу об использовании рапсового масла // *Аграрная наука: современные проблемы и перспективы развития*. Омск: Омский аграр. ун-т им. П. А. Столыпина, 2018. С. 95–98.
- [3] *Trela A., Szymanska R.* Less widespread plant oils as a good source of vitamin E // *Food Chem.* 2019. V. 296. P. 160–166.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.05.185>
- [4] *Tuberoso C. I. G., Kowalczyk A., Sarritzu E., Cabras P.* Determination of antioxidant compounds and antioxidant activity in commercial oilseeds for food use // *Food Chem.* 2007. V. 103. N 4. P. 1494–1501.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.08.014>
- [5] *Kachel-Jakubowska M., Sujak A., Krajewska M.* Effect of fertilizer and storage period on oxidative stability and color of rapeseed oils // *Polish J. Environ. Stud.* 2018. V. 27. N 2. P. 699–708.
<https://doi.org/10.15244/pjoes/100481>
- [6] *Tanska M., Ambrosewicz-Walacik M., Jankowski K., Rotkiewicz D.* Possibility use of digital image analysis for the estimation of the rapeseed maturity stage // *Int. J. Food Properties.* 2018. V. 20. P. 2379–2394. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1371188>
- [7] *Матюшенко Н. Н.* Адсорбционная рафинация растительных масел // *Международ. сельскохозяйств. журн.* 2016. Т. 9. № 1. С. 123–126.
- [8] *Стрыженко А. А., Герасименко Е. О.* Особенности адсорбционной рафинации рапсовых масел диатомитовыми адсорбентами // *Науч. журн. КубГАУ.* 2013. Т. 94. № 10. С. 1–10.
- [9] *Варивода А. А.* Особенности адсорбционной очистки рапсовых масел // *Международ. сельскохозяйств. журн.* 2015. Т. 8. № 1. С. 34–37.
- [10] *Герасименко Е. О., Бутина Е. А., Никифоров Е. А., Убаськица Ю. Л., Барановская Т. Д., Стрыженко А. А., Шабашева С. В.* Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбеливания растительных масел // *Масла и жиры.* 2012. Т. 131. № 2. С. 17–19.
- [11] *Поletaева М. А., Сусоева Н. М.* Утилизация отбелочной глины при производстве растительных масел // *Ползуновский вестн.* 2014. № 3. С. 249–250.
- [12] *Разговоров П. Б., Нагорнов Р. С., Разговорова М. П., Гречин О. В.* Регулирование кислотно-основных свойств алюмосиликатных материалов с целью влияния на степень очистки оливкового масла // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 58–63.
- [13] *Нагорнов Р. С., Разговоров П. Б., Лепилова А. М., Строганова Ю. И., Смирнов П. Р., Кочетков С. П.* Щадящая активация полиминерального сорбента и ее влияние на процесс очистки маслосодержащих сред от примесных ингредиентов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 53–59. <https://doi.org/10.6060/tcct.2017608.5618>
- [14] *Ивахнов А. Д., Скребец Т. Э., Богданов М. В., Боголицын К. Г.* Получение рапсового масла экстракцией сверхкритическим диоксидом углерода // *Химия раст. сырья.* 2013. № 3. С. 137–141. <https://doi.org/10.14258/jcprpm.1303137>
- [15] *Ивахнов А. Д., Скребец Т. Э., Боголицын К. Г.* Сверхкритическая флюидная экстракция хлорофиллов и каротиноидов *Laminaria digitata* // *Химия раст. сырья.* 2014. № 4. С. 177–182.
<https://doi.org/10.14258/jcprpm.201404368>
- [16] *Яковлева О. В., Кацеев И. Д., Алямовская И. С., Дариенко Н. Е.* Влияние состава поверхности глин на адсорбцию и текучесть суспензии // *Стекло и керамика.* 2015. № 2. С. 27–29 [*Yakovleva O. V., Kashcheev I. D., Alyamovskaya I. S., Darienko N. E.* Effect of the surface composition of clays on suspension adsorption and flow // *Glass and Ceramics.* 2015. N 2. P. 64–66.
<https://doi.org/10.1007/s10717-015-9725-3>].