

УДК 669.187.001.2

Алали Мусана, Кричковська Л.В.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЕНТА ИЗ ОТХОДОВ АПК И НАНОТРУБОК ДЛЯ РАФИНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

**Аннотация.** Целью исследования является определение эффективного адсорбента, который обеспечивает наивысшую степень вывода перекисных соединений и бензо(а)пирена ПАВ из подсолнечного масла. В технологии рафинации подсолнечного масла особое место занимает адсорбционная очистка, которая позволяет значительно снизить содержание растворенных в масле веществ: пигментов, восков, остатков фосфолипидов, а также мыл, продуктов окисления (первичных и вторичных), ионов металлов и тем самым значительно увеличить качество масла и улучшить его дальнейшую обработку. Эффективность адсорбционной очистки во многом определяется выбором адсорбента, выбор которых в Украине до сих пор недостаточен, поэтому работа посвящена разработке адсорбента на основе отходов переработки семян подсолнечника – его шелухи. Сырье из отходов проходит как и нанотрубки стадию пиролиза. Этот углесодержащий продукт испытывался в качестве адсорбента для улучшения качества масла.

### **Введение**

В технологии рафинации особое место отведено адсорбционной очистке, которая позволяет значительно снизить содержание растворенных в растительных маслах веществ – пигментов, восков, остатков фосфолипидов, а также мыла, продуктов окисления (первичных и вторичных), йонов металлов, и таким образом значительно повысить качество масла и его дальнейшую переработку [1,2]. Эффективность адсорбционной очистки в значительной мере определяется выбором адсорбента. В качестве адсорбентов при обработке масел и жиров используют известные кислотно-активированные отбельные глины бентонит или монтмориллонит), активированный уголь и силикатные адсорбенты [3,4]. Тем не менее, технологические возможности при выборе типа адсорбента ограничены.

В Украине в настоящее время отсутствует отечественное производство адсорбентов, что вынуждает предприятия использовать эффективные, но дорогие зарубежные "Трисил-300", "Фумонд", "Фильтрон", "Тонсил" и др.[5,7]

Одним из отходов маслодобывающего производства является подсолнечный шрот, адсорбционная способность которого определяется его природой [1]. К сожалению, сегодня в основном лузга используется как топливо.

Таким образом, разработка эффективного и недорогого отечественного сорбента на основе подсолнечной лузги и эффективной технологии адсорбционной очистки подсолнечного масла и отходов его рафинации является актуальной задачей.

**Целью работы** является разработка научно-обоснованной технологии очистки подсолнечного масла и отходов его рафинации модифицированным адсорбентом на основе подсолнечной лузги и нанотрубок, полученных методом пиролиза.

Эффективное отбеливание является важнейшим этапом в переработке растительного масла. Именно поэтому из всех других стадий рафинации стадия отбеливания имеет самое важное значение для обеспечения качества продукта [3,4]. Уменьшение цветности наиболее очевидный результат отбелики пищевых масел, но

определение незначительных примесей очень важно в обеспечении у конечного продукта приемлемого вкуса, характеристик старения и окислительной стабильности.

При исследовании адсорбента уделялось внимание адсорбционной обработке масла как средству снижения продуктов первичного окисления, измеряемых пероксидным числом, и продуктов вторичного окисления, измеряемых анизидиновым числом. Именно продукты вторичного окисления вызывают наличие в масле нежелательного запаха и плохих вкусовых качеств [7,8].

В последнее десятилетие распространяется тенденция производства рафинированного растительного масла с низким цветовым числом и длительным сроком хранения готового продукта. На практике этот тип адсорбционной переработки уже получил широкое распространение, как полученный, так как полученная при этом продукция не только удовлетворяет потребительский спрос, но также позволяет удалить продукты окисления масла, включая свободные радикалы и другие канцерогенные примеси [1-3]. Производители вынуждены подбирать не только оптимальные режимы переработки масла но и использовать более эффективные сорбенты во время адсорбционной переработки. В последнее время все больше и больше внимания уделяется безопасности пищевых продуктов, включая растительные масла и жиры. Безопасность определяется прежде всего содержанием примесей антропогенного и природного происхождения – диоксидам и полициклическим ароматическим углеводородам [3–6], [7–9].

Таким образом, изучение адсорбционной емкости промышленных адсорбентов для удаления полиароматических углеводородов (в частности, бензпирена) является актуальной научной и практической задачей.

Целью исследования является разработка эффективного адсорбента, который обеспечивает больший уровень выведения пероксидных соединений и бенз(а)пирена (ПАВ) из растительных масел.

Сырьем в исследованиях использовано масло подсолнечное с физико-химическими и органолептическими показателями по ГОСТУ 4492 (табл. 1) [10].

Исходным сырьем для получения сорбента являлся продукт переработки подсолнечных семян, получающихся в результате отжима после сушки (лузга подсолнечника). Выжимка содержала (6–9) % масла, (25–55) % воды. Выжимка рассеивалась на фракции 5–7 см; затем исходные материалы подвергались термической обработке в муфельной печи при температурах 150–450 °С с интервалом 50 °С. Термическая обработка материалов при температурах 150 °С, 200 °С, 300 °С составила 1 час, а при температурах 400–450 °С – 15 минут. Температурные и временные параметры обработки материалов были приняты близкими к величинам, которые являлись оптимальными при получении сорбентов. Увеличение времени обработки материалов до 1 часа принято из соображений лучшей подготовки сорбционных свойств выбранных материалов растительного происхождения.

Адсорбент из лузги подсолнечника смешивался с нанотрубками, полученными после пиролиза кокса и в таком виде испытывался в лабораторных условиях для рафинации подсолнечного масла. Получившийся в результате температурной обработки продукт представляет собой сухую рассыпчатую массу коричневого цвета размером (0,3–0,5)см. (табл. 1).

Определение цветного числа масел осуществлялось по шкале стандартных растворов йода в соответствии ГСТУ 4568 [11], определение кислотного числа масла – по ГСТУ 4350 (ISO 660, NEQ) [12], перекисного – ГСТУ 3960 [13], бенз(а)пирена и суммы полиароматических углеводородов – ГСТУ 4689 [14].

Таблиця 1 – Характеристика лузги підсолнечника після піролізу (400 °С)

Найменування показателя	Характеристика
Внешній вид	Зёрна темного цвета без механических добавок
Размер зерен: >3,6 мм, %, не более	2,7
3,6–1,0 мм, %, не менее	95,0
<1,0 мм, %, не более	2,2
Адсорбционная активность по йоду, %, не меньше	60
Сумарный объём пор по воде, см <sup>3</sup> /г, не меньше	1,8
Объёмная плотность, г/дм <sup>3</sup> , не больше	245
Массовая часть золы, %, не больше	4,0
Массовая часть влаги, %, не больше	4,5

### **Результаты исследований**

Важной и необходимой стадией современной переработки является адсорбционная очистка. Этот этап очень важен в подготовке масел для производства продуктов питания (маргарин, майонез), косметической и других жировых продуктов. Классическому отбеливанию подвергаются масла после тщательной гидратации, нейтрализации, промывки, сушки. Задача адсорбционной очистки заключается в максимальном выделении из масла красящих веществ, остатков фосфолипидов, натриевых мыл, жирных кислот и производных металлов [3].

Отбеливание – это последний этап, при котором возможно удаление фосфолипидов, которые не поддаются гидратации. Даже незначительное содержание фосфора (уровень  $4 \cdot 10^{-4}\%$ ) перед тем, как процессами дезодорации и гидратации может привести к ухудшению вкуса, потемнению масла и отравлениям. Остаточные мыла, также удаляются в результате адсорбции, так как на стадии дезодорации и гидрогенизации могут отрицательно повлиять на вкус и стабильность готовой продукции. Удаление первичных продуктов окисления во время отбеливания важно для получения дезодорированного масла высокого качества.

Выбор адсорбента зависит главным образом от трех факторов: стоимости, активности и потерь масла. Количество адсорбента необходимое для этого процесса зависит от активности и физико-химических характеристик адсорбента, типа и цвета необработанного масла, желательного цвета отбеленного масла а также от рабочих параметров процесса. Ввиду отсутствия в Украине качественных адсорбентов масложировые предприятия вынуждены либо отказаться от адсорбционной очистки масел и жиров, что неизбежно приводит к ухудшению качества готового продукта, или жира либо сталкиваются с необходимостью самостоятельного поиска или приобретения импортных адсорбентов [1].

Предыдущие исследования показали, что первоначальное рафинированное подсолнечное масло имеет кислотное число 0,81 мгКОН/г, и пероксидное – 9,3 ммоль/кг 1/2O, цветное – 9 мг J2. Далее провели серию экспериментов с адсорбционной очисткой рафинированного подсолнечного масла с абсорбентами, полученными из лузги подсолнечника с нанотрубками после пиролиза. Основные технологические параметры очистки адсорбционной очистки в лабораторных условиях для всех

експериментів були однаковими: маса порції масла – 100г; норма введенного адсорбента – 1,0 %; температура процесу – 85 °С; остаточне тиск – 2,7–9,7 кПа; тривалість процесу – від 15 до 30 хв. Адсорбційна очистка проводилась при перемішуванні магнітної мешалкою (n = 170 об/хв) і в середі інертного газу.

Таблиця 2 – Якіснісні та кількісні показателі рослинного масла

Найменування об'єкта, показателі	Кислотне число, мг КОН	Масова частка вологи і летучих речовин, %	Перекисне число, ммоль ½О/кг	Цвітне число, мг йода	Склад вітамінів	
					Каротин	Вітамін Е
Дезодороване підсонячне масло	0,81	0,12	9,3	9	0,58	101,0

Як видно з таблиці 3 рівень токсичних доданків при діянні вуглеродсодержащего адсорбента з лузги семян підсонячника і нанотрубок зменшався.

Окислювальна стабільність масла є важливим показателем якості, тому проведено дослідження окислювальної стабільності зразків продукції по розробленій технології адсорбції в порівнянні з дезодорованим підсонячним маслом в якості контролю. При дослідженні окислювальної стабільності зразків масла в залежності від температури ініційованого окислення (70–75 °С) було показано, що час окислювальної стабільності масла, збільшувалося на 55 хв, причём швидкість дифузії кисню в одиницю часу зменшувалась в 1,5 рази (табл. 3).

Таблиця 3 – Вплив адсорбента на показателі окислювальної стабільності масла

Отбілене підсонячне масло			Підсонячне масло, контроль		
Перекисне число, ммоль ½О/кг	Анізидинове число, ед	Степень окисленості	Перекисне число, ммоль ½О/кг	Анізидинове число, ед	Степень окисленості
Час зберігання 3 днів					
0,5	0,7	1,7	0,98	0,7	1,9
Час зберігання 50 днів					
0,6	1,0	2,2	0,9	1,2	3,0
Час зберігання 80 днів					
0,9	1,5	3,3	1,6	2,0	4,2
Час зберігання 120 днів					
1,7	2,4	5,6	3,0	2,5	8,5

Применение адсорбента из лузги и нанотрубок снижало уровень перекисидации, анизидиновое число и степень окисленности масла. Уровень полиароматических углеводородов обработанном адсорбентом масле также снижался до нормативных значений (табл. 4).

Таблица 4 – Содержание полиароматических углеводородов в масле до и после адсорбции

Наименование полиароматического углеводородов	Вміст ПАВ, мг/кг	
	Начальное масло	Отбельное масло
Бенз(а)пирен	2,78	1,48
Бенз(а)антрацен	3,72	1,84
Бенз(в)флуорантрен	2,94	2,17
Сума ПАВ	9,44	5,49

Полученные данные свидетельствуют о том, что содержание полиароматических углеводородов в начальном масле превышает пределы, установленные по ограничению бензо(а)пирена – 2,78 мг/кг против стандартных 2,0 мг/кг, и по сумме ПАВ: 9,44 мг/кг (в сумму ПАВ входят не все полиароматические углеводороды), что превышает стандарт для растительных масел. В отбеленном подсолнечном масле показатели содержания бензо(а)пирена – 1,48 мг/кг и количество ПАВ-5,49 мг/кг соответствуют установленным стандартам.

### **Выводы**

Таким образом, использование углесодержащего адсорбента из лузги семян подсолнечника и нанотрубок в процессе адсорбционной чистки обеспечивает необходимую степень извлечения полиароматических углеводородов из подсолнечного масла, приводит к снижению показателей снижающих его качество и безопасность.

### **Литература**

1. Фіалковська Л.В. Адсорбційна очистка соняшникової олії : автореферат дис. на здобуття наукового ступеня канд. техн., наук: 05.18.06.– Харків, 1997. – 7 с.
2. Moret S. Processing Effects on The Polyaromat Hydrocarbon Content of Grapeseed Oil // aocs, 2000. – vol. 77. – №12. – P. 1289–1292.
3. Н.В. Paterson. Bleaching and Purifying Fats and Oils: theory and practice / Материалы научно-практич. семинара «Современные аспекты переработки масел и жиров. – Винница: М.П.«Инвент Лтд», 2002. – С. 51–54.
4. Ф. Велдкамп, С. Домина. Новые технологии фильтрации отбельного масла / Масла и жиры, 2008.– №9. – с. 6–7; №10. – с. 28–30.
5. Паронян В.Х. Технология жиров и жирозаменителей. – М. : Делипринт, – 2006. – 760 с.
6. Отбеливание масел и жиров: опыт фирмы Альфа Лаваль // масла и жира, 2003. – №3(13). – С. 5–6.
7. Е.М. Камышан, А.Н. Тырси́на, В.Х. Паронян, Ю.А. Тырсин. Адсорбционная очистка растительных масел // Масложировая промышленность, 2004. №1. – С. 44–45.

8. В. Голодня, Н. Граница, Л. Григорова и др. О содержании бенз(а)пирена в растительных маслах и жирах: история вопроса, регламентации, методика // *Масла и жиры*, 2013.– №5–6. – С. 6–11.
9. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И., Захарова И.И., Меламуд Н.А. *Технология переработки жиров.*– М., Агропромиздат, 1985.– 368 с.
10. Олія соняшникова. Технічні умови: ДСТУ 4492:2005.– Київ: Держспоживстандарт України, 2006.
11. Олії. Методи визначення колірного числа: ДСТУ 4350:2006. – Київ: Держспоживстандарт України, 2005. Олії. Методи визначення кислотного числа: ДСТУ 4350:2004. – Київ: Держспоживстандарт України, 2008. – 12 с.
12. Продукти харчові. Методи визначення масової частки бенз(а)пірену: ДСТУ 4689:2006. – Київ: Держспоживстандарт України.
13. Н.А. Меламуд. Содержание диоксинов и полиароматических углеводородов в отбельной земле // Balenoric L., Petrovic I., Perkovas m., Determination of Polycyclic aromatic Hydrocarbons in Vegetable Oils // *Proc. Of Euro Food Chemistry VIII*, 1995. – vol. 2. – P. 275–281.
14. Великий П.С., Домина Р.Г. Новые технологии фильтрации отбельного масла // *Масла и жиры*, 2005.– №3(49).– С. 14–17.

Bibliography (transliterated)

1. Flalkovska L.V. Adsorbtsiyna ochistka sonyashnikovoyi oliyi : avtoreferat dis. na zdobuttya naukovogo stupenya kand. tehn., nauk: 05.18.06.– Harkiv, 1997. – 7 p.
2. Moret S. Processing Effects on The Polyaromat Hydrocarbon Content of Grapeseed Oil. *aocs*, 2000. – vol. 77. – #12. – P. 1289–1292.
3. Н.В. Патерсон. Bleaching and Purifying Fats and Oils: theory and practice. *Materialy nauchno-praktich. seminaru «Sovremennyye aspekty pererabotki masel i zhirov.* – Vinnytsa: M.P.«Invent Ltd», 2002. – P. 51–54.
4. F. Veldkamp, S. Domina. Novyye tehnologii filtratsii otbelnogo masla. *Masla i zhiry*, 2008.– #9. – p. 6–7; #10. – p. 28–30.
5. Paronyan V.H. *Tehnologiya zhirov i zhirozameniteley.* – М. : Deliprint, – 2006. – 760 p.
6. Otbelivanie masel i zhirov: opyt firmy Alfa Laval. *masla i zhira*, 2003. – #3(13). – P. 5–6.
7. E.M. Kamyishan, A.N. Tyirsina, V.H. Paronyan, Yu.A. Tyirsin. Adsorbtsionnaya ochistka rastitelnykh masel. *Maslozhirovaya promyshlennost*, 2004. #1. – P. 44–45.
8. В. Голодня, Н. Гранитса, Л. Григорова и др. О содержании бенз(а)пирена в растительных маслах и жирах: история вопроса, регламентации, методика. *Масла и жиры*, 2013.– #5–6. – P. 6–11.
9. Arutyunyan N.S., Arisheva E.A., Yanova L.I., Zaharova I.I., Melamud N.A. *Tehnologiya pererabotki zhirov.*– М., Агропромиздат, 1985.– 368 p.
10. Oliya sonyashnikova. Tehnichni umovi: DSTU 4492:2005.– Kiyiv: Derzhspozhivstandart Ukrayini, 2006.
11. Oliyi. Metodi viznachennya kolirnogo chisla: DSTU 4350:2006. – Kiyiv: Derzhspozhivstandart Ukrayini, 2005. Oliyi. Metodi viznachennya kislotnogo chisla: DSTU 4350:2004. – Kiyiv: Derzhspozhivstandart Ukrayini, 2008. – 12 p.
12. Produkti harchovi. Metodi viznachennya masovoyi chastki benz(a)pirenu: DSTU 4689:2006. – Kiyiv: Derzhspozhivstandart Ukrayini.

13. N.A. Melamud. Soderzhanie dioksinov i poliaromaticeskikh uglevodorodov v otbelnoy zemle. Balenoric L., Petrovic I., Perkovas m., Determinstion of Polycyclic aromatic Hydrocarbons in Vegetable Oils. Proc. Of Euro Food Chemistry VIII, 1995. – vol. 2. – P. 275–281.

14. Velikiy P.S., Domina R.G. Novyie tehnologii filtratsii otbelnogo masla. Masla i zhiryi, 2005.– #3(49).– P. 14–17.

УДК 669.187.001.2

Алалі Мусана, Кричковська Л.В.

### **ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЕНТУ З ВІДХОДІВ АПК ТА НАНОТРУБОК ДЛЯ РАФІНАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ**

Ціллю дослідження було визначення ефективного адсорбенту, що забезпечував би найвищий ступінь виводу перекисних сполук та бензпирену із соняшnikової олії. У технології рафінації соняшnikової олії особливе місце займає адсорбційне очищення, котре дозволяє значно знизити вміщення розчинених в олії речовин: пігментів, восків, залишків фосфоліпідів, а також мил, продуктів окиснення (первинних та вторинних), йонів металів і тим самим значно збільшити якість олії та покращати його подальшу обробку. Ефективність адсорбційного очищення визначається вибором адсорбенту, яких в Україні до цих пір недостатньо, тому робота присвячена розробці адсорбенту на основі відходів переробки насіння соняшника – його лузги. Сировина з відходів проходить як і нанотрубки стадію піролізу. Цей вуглецевміщуючий продукт досліджувався в якості адсорбенту для підвищення якості олії.

Alali Musana, Krichkovskaya L.V.

### **THE CHOOSING OF ABSORBENT FROM AGRICULTURAL WASTES AND NANOTUBES FOR VEGETABLE OILS SAFETY**

The aim of this investigation is to find the most effective adsorbent that provides the highest level of removal the peroxide compounds and benzopyrene from sunflower oil using the surfactants.

In the technology of sun flower oil refining the particular place is allocated for the absorption refining that lets considerably decrease the content of substances are soluble in the vegetable oils – pigments, waxes, the rests of phospholipids, soaps and oxidation products (primary and secondary ones), metal ions as well, and in such a way increase considerably the oil quality and improve its subsequent refinement.

The effectiveness of refinement by absorption is determined with choice of the adsorbent in considerable extent, but such a choice is not sufficient in Ukraine, and that because this study is dedicated to the adsorbent development on the base of sun flower seeds wastes left after their treatment – their shells. The raw materials of these wastes will be exposed to the pyrolysis stage similar to the nanotubes obtained from coke pyrolysis. This carbon – containing product has been tested as adsorbent in order to increase the quality of sunflower oil.

