
Дослідження адсорбента з рослинних відходів та нанотрубок для рафінації олій

Лідія Кричковська

кафедра органічного синтезу та фармтехнологій

Національний технічний університет «ХПІ», м.Харків, Україна

ORCID 0000-0003-3136-3149

Ессам Елнаггар

кафедра органічного синтезу та фармтехнологій

Національний технічний університет «ХПІ», м.Харків, Україна

ORCID 000-0003-3563-6458

Володимир Дубонос

кафедра органічного синтезу та фармтехнологій

Національний технічний університет «ХПІ», м.Харків, Україна

ORCID 0000-0002-8423-3885

Ольга Близнюк

кафедра біотехнології, біофізики та аналітичної хімії

Національний технічний університет «ХПІ», м.Харків, Україна

ORCID 0000-0002-2595-8421

Юрій Грицаєнко

кафедра органічного синтезу та фармтехнологій

Національний технічний університет «ХПІ», м.Харків, Україна

ORCID 0000-0002-2960-9544

Для цитування цієї статті:

Кричковська Лідія, Елнаггар Ессам, Дубонос Володимир, Близнюк Ольга, Грицаєнко

Юрій. Дослідження адсорбента з рослинних відходів та нанотрубок для рафінації олій.

International Science Journal of Engineering & Agriculture Vol. 2, No. 2, 2023, pp. 117-124.

doi:10.46299/j.isjea.20230202.11

Надійшла до редакції: 13 лютого 2023 р.; **Схвалено:** 26 лютого 2023 р.;

Опубліковано: 01 квітня 2023 р.

Анотація: Вітчизняна промисловість виробляє більш ніж 50 видів рослинних олій, що відрізняються жирнокислотним складом, кількістю супутніх речовин, ступенем очищення, органолептичними властивостями. Україна займає перше місце по виробництву соняшникової олії, але в деякі країни заборонено його експорт, із - за підвищення норми вмісту бензапірену. Лише у 2010 році, змінено ДСТУ4492:2005 на соняшникову олію, тому українські виробники в даний час повинні дотримуватися норми не більше 2мкг/кг, така ж норма вмісту бензопірену в Європі. Бензопірен – хімічна речовина є представником роду вуглеводів, речовини першого класу небезпеки - канцерогенів. Присутність бензапірену - загальна проблема соняшникової олії, а також продуктів на його основі. Правильно підібрана технологія очищення, у тому числі із застосуванням спеціальних адсорбентів та фільтруючих матеріалів, дозволяє практично повністю видалити канцероген з олії. Ціллю дослідження було визначення ефективності адсорбенту, що забезпечував би найвищий ступінь виводу

перекисних сполук та бензпирену із соняшникової олії. У технології рафінації соняшникової олії особливе місце займає адсорбційне очищення, котре дозволяє значно знизити вміст розчинених в олії речовин: пігментів, восків, залишків фосфоліпідів, продуктів окиснення (первинних та вторинних), йонів металів і тим самим значно збільшити якість олії та покращити 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.

Ключові слова: адсорбенти, соняшnikова олія, харчові продукти, бензпирен. наносорбенти.

1. Вступ

В цей час все більше уваги приділяється безпеці харчової продукції, у тому числі рослинних олій та жирів. Безпека визначається перш за все граничним вмістом домішок техногенного та природного походження – діоксинів та поліциклічних ароматичних вуглеводнів – поверхневоактивних речовин (ПАР) [1-3]. Присутність бензапірену в маслі - загальна проблема соняшникової олії, а так само продуктів на її основі. Небезпека ПАР та їх здатність провокувати розвиток у людини онкозахворювань давно визнана за кордоном, у тому числі й Міжнародним агентством з вивчення раку (IARC). Причиною близько 75% онкозахворювань вважаються канцерогенні хімічні сполуки, які людина споживає є продуктами харчування. Діоксини є токсичними та канцерогенними [4-7]. ПАР та діоксини видаляють адсорбентами з подальшою дезодорацією. У статті проведено дослідження ефективності адсорбенту, що забезпечує виведення переокисних сполук та бенз(а)пірену (ПАР) із соняшникової олії. У технології рафінації соняшникової олії особливе місце визначено адсорбційному очищенню, яке дозволяє значно знизити вміст розчинених у рослинних оліях речовин - пігментів, восків, залишків фосфоліпідів, а також мила, продуктів окислення (первинних та вторинних), йонів металів, в тому числі ПАР, щоб значно підвищити якість олії та покращити його подальшу переробку. Робота присвячена розробці адсорбенту на основі відходів переробки насіння соняшнику – лушпиння. Сировина з відходів проходить стадію піролізу як і нанотрубки, які отримують при піролізі коксу. Цей вуглецевмісний продукт випробовувався як адсорбент для підвищення якості соняшникової олії.

У технології рафінації особливе місце відведено адсорбційному очищенню, яке дозволяє значно знизити вміст розчинених у рослинних оліях речовин - пігментів, восків, залишків фосфоліпідів, а також мила, продуктів окислення (первинних та вторинних), йонів металів, і таким чином значно підвищити якість олії та його подальшу переробку [8-9]. Ефективність адсорбційної очистки значною мірою визначається вибором адсорбенту. В якості адсорбентів при обробці масел і жирів використовують відомі кислотно-активовані відбільні глини (бентоніт або монтморилоніт), активоване вугілля і силікатні адсорбенти [10-12]. З усім тим, технологічні можливості при виборі типу адсорбенту обмежені. В Україні нині відсутнє вітчизняне виробництво адсорбентів, що змушує підприємства використовувати ефективні, але дорогі закордонні "Трісіл-300", "Фумонд", "Фільтрон", "Тонсил" та ін [10]. Одним із відходів маслодобувного виробництва є соняшниковий шрот, адсорбційна здатність якого визначається його природою [1]. Сьогодні лушпиння в основному використовується як паливо або викидають, що шкодить навколишньому середовищу.

Таким чином розробка ефективного та недорогого вітчизняного сорбенту на основі соняшnikового лушпиння з додаванням вуглецевміщуючих компонентів (нанотрубки) та ефективної технології адсорбційного очищення соняшnikової олії та відходів його рафінації є актуальним завданням. Дослідження адсорбційної здатності промислових адсорбентів

щодо видалення поліароматичних вуглеводнів (зокрема, бенз(а)пірена) є актуальним науковим завданням. Крім того, з екологічної точки зору використання вторинних відходів масложирової промисловості запобігає забрудненню навколишнього середовища.

2. Мета

Метою роботи є розробка науково-обґрунтованої технології очищення соняшникової олії модифікованим адсорбентом на основі соняшникової лузги та нанотрубок, отриманих методом піролізу, який може забезпечити найбільший ступінь виведення пероксидних сполук та бенз(а)пірену (ПАР) з рослинних масел. Як сировину в дослідженнях використано олію соняшникову рафіновану з фізико-хімічними та органолептичними показниками відповідно до ГОСТ 4492 (табл.1) [10].

3. Об'єкт та предмет дослідження

Для кількісного визначення одного з найсильніших екотоксикантів - бенз(а)пірену застосовували «Методику виконання вимірювань масової частки бенз(а)пірену в пробах рослинних олій методом ВЕРХ з використанням аналізатора рідини ФЛЮОРАТ-02 як флуориметричного детектору». Метод полягає в лужному гідролізі проби, екстракції бенз(а)пірена гексаном, очищенні екстракту сумішшю вода - N,N-диметилформамід, реекстракції бенз(а)пірена гексаном, концентруванні та визначенні масової частки бенз(а)пірена методом ВЕРХ з флуориметричним детектуванням. Збір, обробку та виведення даних здійснюють за допомогою персонального комп'ютера з операційною системою Windows 98/ME/NT/2000/XP, на якому встановлена програма збору та обробки хроматографічних даних "Мультихром для Windows". Визначення фізико-хімічних показників олії проводили за методиками, прийнятими в олійно-жировій промисловості [11-14].

4. Результати досліджень

Через відсутність якісних адсорбентів, масложирові підприємства змушені або відмовитися від проведення адсорбційного очищення олій та жирів, що неминуче призводить до погіршення якості готової жирової продукції, або виявляються перед необхідністю самостійного пошуку чи купівлі імпортованих адсорбентів [1].

Таблиця 1. Якісні та кількісні показники рослинної олії

Найменування Об'єкту	Кислотне число, мгКОН	Масова доля вологи до летючих речовин, %	Перекисне число, моль ½O/кг	Кольорове число, мг йод в100см3	Склад вітамінів	
					Каротин	Вітамін Е
Дезодороване масло	0,31	0,07	7,3	9	0,58	0,01

Ефективне відбілювання є найважливішим етапом у переробці олії. Саме тому з інших стадій рафінації стадія відбілювання має найважливіше значення для забезпечення якості продукту [3,4]. Зменшення кольоровості найбільш очевидний результат відбілювання харчових олій, але визначення незначних домішок дуже важливе у забезпеченні кінцевого продукту, прийняттого смаку, характеристик старіння та окислювальної стабільності. При дослідженні адсорбенту приділялася увага адсорбційній обробці масла як засобу зниження

продуктів первинного окислення, що вимірюються пероксидним числом та продуктів вторинного окислення, що вимірюються анізидиновим числом. Саме продукти вторинного окислення викликають наявність у олії небажаного запаху та поганих смакових якостей [7,8].

В останнє десятиліття поширюється тенденція виробництва рафінованої олії з низьким колірним числом і тривалим терміном зберігання готового продукту. На практиці цей тип адсорбційної переробки вже набув широкого поширення, оскільки отримана продукція не тільки задовольняє споживчий попит, але й дозволяє видалити продукти окислення олії, включаючи вільні радикали та інші канцерогенні домішки [1-3]. Виробники змушені підбирати не лише оптимальні режими переробки олії, але й використовувати більш ефективні сорбенти під час адсорбційної переробки. Останнім часом все більше і більше уваги приділяється безпеці харчових продуктів, включаючи рослинні олії та жири. Безпека визначається насамперед вмістом домішок антропогенного та природного походження – діоксидам та поліциклічним ароматичним вуглеводням. [6-9].

Таким чином, вивчення адсорбційної місткості промислових адсорбентів для видалення поліароматичних вуглеводнів (зокрема, бензпірену) є актуальним науковим та практичним завданням.

Метою дослідження є розробка ефективного адсорбенту, який забезпечує більший рівень виведення пероксидних сполук та бенз(а)пірену (ПАР) з рослинних олій. Вихідною сировиною в дослідженнях використана олія соняшникова з фізико-хімічними та органолептичними показниками за ГОСТУ 4492 (табл.1) [10-13]. Сировиною для отримання сорбенту був продукт переробки соняшникового насіння, що виходить в результаті віджиму після сушіння (лушпиння соняшника). Вичавка містила (6-9) % олії, (25-55) % води. Вичавка розсіювалася на фракції 5-7см; потім вихідні матеріали піддавалися термічній обробці в печі муфельній при температурах 150-450°C з інтервалом 50°C. Термічна обробка матеріалів при температурах 150 ° С, 200 ° С, 300 ° С склала 1 годину, а при температурах 400-450 ° С - 15 хвилин. Температурні та часові параметри обробки матеріалів були прийняті близькими до величин, які були оптимальними при отриманні сорбентів. Збільшення часу обробки матеріалів до 1:00 прийнято з міркувань кращої підготовки сорбційних властивостей обраних матеріалів рослинного походження. Продукт, що вийшов в результаті температурної обробки, являє собою суху розсипчасту масу коричневого кольору розміром (0,3-0,5) см. (Табл.2).

Адсорбент з лушпиння соняшника змішувався з нанотрубками, отриманими після піролізу коксу і в такому вигляді випробовувався в лабораторних умовах для рафінації олії.

Таблиця 2. Характеристика лузги соняшника після піролізу (400°C)

Найменування показника	Характеристика
Зовнішній вигляд	Зборна темного кольору без – механічних домішок
Розмір зерен: >3,6 мм, %, не більше	2,7
3,6—1,0 мм, %, не менше	95,0
<1,0 мм, %, не більше	2,2
Адсорбційна активність по йоду, %, не менш	60
Сумарний об'єм пор по воді, см ³ /г, не менш	1,8
Об'ємна щільність, г/дм ³ , не більш	245
Масова частка золи, %, не більш	4,0
Масова частка вологи, %, не більш	4,5

Визначення кольорового числа олій здійснювалося за шкалою стандартних розчинів йоду відповідно до ГСТУ 4568, визначення кислотного числа олії – за ГСТУ 4350 (ISO 660, NEQ) [12], перекисного - ГСТУ 3960, бенз(а)пірена та суми поліароматичних сполук по

методу [13]. Важливою та необхідною стадією сучасної переробки є адсорбційне очищення. Цей етап дуже важливий у підготовці олій для продуктів харчування (маргарин, майонез), косметичної та інших жирових продуктів. Класичному відбілюванню піддаються масла після ретельної гідратації, нейтралізації, промивання, сушіння. Завдання адсорбційної очистки полягає в максимальному виділенні з олії барвників, залишків фосфоліпідів, натрієвих миль, жирних кислот і похідних металів [3]

Відбілювання - це останній етап, при якому можливе видалення фосфоліпідів, які не піддаються гідратації. Навіть незначний вміст фосфору (рівень 4·10⁻⁴%) може призвести до погіршення смаку, потемніння олії та отруєнь. Залишкові мила також видаляються в результаті адсорбції, через те, що на стадії дезодорації та гідрогенізації можуть негативно вплинути на смак і стабільність готової продукції. Видалення первинних продуктів окислення під час відбілювання важливе для отримання дезодорованої олії високої якості.

Вибір адсорбенту залежить головним чином від трьох факторів: вартості, активності та втрат олії. Кількість адсорбенту необхідного для цього процесу залежить від активності та фізико-хімічних характеристик адсорбенту, типу та кольору необробленої олії, бажаного кольору вибіленої олії, а також від робочих параметрів процесу. Зважаючи на відсутність в Україні достатньої кількості якісних адсорбентів масложирові підприємства змушені або відмовитися від адсорбційного очищення олій та жирів, що неминуче призводить до погіршення якості готового продукту, або жиру, або стикаються з необхідністю самостійного пошуку або придбання імпортованих адсорбентів [1].

Попередні дослідження показали, що початкова рафінована соняшникова олія має кислотне число 0,81 мг КОН/г, пероксидне – 9,3 ммоль/кг 1/2O₂, кольорове - 9 мг I₂. Далі провели серію експериментів з адсорбційним очищенням рафінованої олії з адсорбентами, отриманими з лушпиння соняшнику з нанотрубками після піролізу. Основні технологічні параметри очищення адсорбційного очищення у лабораторних умовах всіх експериментів були однаковими: маса порції олії – 100г; норма введення адсорбенту – 1,0%; температура процесу – 85°C; залишковий тиск – 2,7 – 9,7 кПа; тривалість процесу – від 15 до 30хв. Адсорбційне очищення проводилося при перемішуванні магнітною мішалкою (n = 170 об/хв) та в середовищі інертного газу.

Як видно з таблиці 3 рівень токсичних домішок при дії вуглецевмісного адсорбенту з лушпиння насіння соняшника і нанотрубок зменшувався. Окислювальна стабільність масла є важливим показником якості, тому проведено дослідження окислювальної стабільності зразків продукції за розробленою технологією адсорбції порівняно з дезодорованою олією в якості контролю. При дослідженні окисної стабільності зразків олії в залежності від температури ініційованого окиснення (70-750C) було показано, що час окисної стабільності олії збільшувався на 55 хвилин, причому швидкість дифузії кисню в одиницю часу зменшувалася в 1,5 рази (табл. 3).

Таблиця 3. Вплив адсорбента на показники окислювальної стабільності масла

Відбілене соняшникове масло			Соняшникове масло, контроль		
Перекисне число, ммоль ½O/кг	Анізидинове число, ед	Ступінь окиснення	Перекисне число, ммоль ½O/кг	Анізидинове число, ед	Ступінь окисленості
Час зберігання 3 доби					
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

Застосування адсорбенту з лушпиння та нанотрубок знижувало рівень пероксидації, анізидинове число та ступінь окиснення олії.

Україна посідає перше місце з виробництва соняшникової олії, але Європейський Союз заборонив її експортувати через перевищення норми вмісту бензапірену. Лише у квітні 2010 року, змінили ДСТУ4492:2005 на соняшкову олію і українські виробники зараз повинні дотримуватися норм не більше 2мкг/кг, така ж норма вмісту бензопірену в Європі.

Проведені іспити нового сорбенту показали, що рівень поліароматичних вуглеводнів в обробленому адсорбентом маслі також знижувався до нормативних значень (табл.4).

Таблиця 4. Вміст поліароматичних вуглеводнів в маслі до та після адсорбції

Найменування поліароматичного вуглеводню	Вміст ПАВ, мг/кг	
	Масло, контроль	Відбільне масло
Бенз(а)пірен	2,78	1,48
Бенз(а)антрацен	3,72	1,84
Бенз(в)флуорантрен	2,94	2,17
Сума ПАВ	9,44	5,49

Отримані дані свідчать про те, що вміст поліароматичних вуглеводнів у початковій олії перевищує межі, встановлені за обмеженням бензо(а)пірену - 2,78 мг/кг проти стандартних 2,0 мг/кг, та за сумою ПАР: 9,44 мг/кг (до суми ПАР входять не всі поліароматичні вуглеводи), що перевищує стандарт для рослинних олій. У вибіленій соняшниковій олії показники вмісту бензо(а)пірену – 1,48 мг/кг та кількість ПАР-5,49 мг/кг відповідають встановленим стандартам.

5. Висновки

Використання вуглецевміщуючого адсорбенту з лушпиння насіння соняшника і нанотрубок в процесі адсорбційного очищення забезпечує необхідний ступінь вилучення поліароматичних вуглеводнів з соняшникової олії, призводить до зниження показників, що характеризують його якість та безпеку.

Список літератури:

- 1) С. Домина. Новые технологии фильтрации отбеленного масла //Масла и жиры, 2005 - №3(49). - С. 14-17.
- 2) Moret S. Processing Effects on The Polyaromat Hydrocarbon Content of Grapeseed Oil , 2000. - vol. 77. - №12. – P. 1289 – 1292
- 3) Н. В. Paterson. Bleaching and Purifying Fats and Oils: theory and practice/ матеріали научно-практич. семінара «Современные аспекты переработки масел и жиров. – Вінниця: М.П.«Инвент Лтд», 2002. – С. 51 – 54.
- 4) Е. М. Камышан, А. Н. Тырси́на, В. Х. Паронян, Ю. А. Тырсин. Адсорбционная очистка растительных масел //Масложировая промышленность, 2004. №1. – С. 44-45.
- 5) 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.
- 6) Фіалковська Л. В. Адсорбційна очистка соняшникової олії : автореферат дис. На здобуття наукового ступеня канд.. техн., наук: 05.18.06.- Харків, 1997. – 7с.
- 7) Moret S.Processing Effects on The Polyaromat Hydrocarbon Content of Grapeseed Oil//aocs, 2000. - vol. 77. - №12. – P. 1289 – 1292

- 8) 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.
- 9) Ф. Велдкамп, С. Домина. Новые технологии фильтрации отбеленного масла/ Масла и жиры, 2008. - №9. – с. 6-7; №10. – с. 28-30.
- 10) Паронян В. Х. Технология жиров и жирозаменителей. – М. : Делипринт, - 2006. -760 с.
- 11) Отбеливание масел и жиров: опыт фирмы Альфа Лаваль // масла и жира, 2003. – №3(13). – С. 5-6.
- 12) Е. М. Камышан, А. Н. Тырси́на, В. Х. Паронян, Ю. А. Тырсин. Адсорбционная очистка растительных масел //Масложировая промышленность, 2004. №1. – С. 44-45.
- 13) 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.
- 14) Продукти харчові. Методи визначення масової частки бенз(а)пірену: ДСТУ 4689:2006. – Київ: Держспоживстандарт України,
- 15) Н. А. Меламуд. Содержание диоксинов и полиароматических углеводородов в отбеленной земле // Valenoric 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.
- 16) Великий П.С., Домина Р.Г. Новые технологии фильтрации отбеленного масла //Масла и жиры, 2005 - №3(49). - С. 14-17.

Study of adsorbent from plant waste and nanotubes for oil refination

Lydia Krichkovskaya

Department of Organic Synthesis and Pharmaceutical Technologies
National Technical University "KhPI", Kharkov, Ukraine
ORCID 0000-0003-3136-3149

Essam Elnaggar

Department of Organic Synthesis and Pharmaceutical Technologies
National Technical University "KhPI", Kharkov, Ukraine
ORCID 000-0003-3563-6458

Vladimir Dubonosov

Department of Organic Synthesis and Pharmaceutical Technologies
National Technical University "KhPI", Kharkov, Ukraine
ORCID 0000-0002-8423-3885

Olga Bliznyuk

Department of Biotechnology, Biophysics and Analytical Chemistry
National Technical University "KhPI", Kharkov, Ukraine
ORCID 0000-0002-2595-8421

Yuri Gritsaenko

Department of Organic Synthesis and Pharmaceutical Technologies
National Technical University "KhPI", Kharkov, Ukraine
ORCID 0000-0002-2960-9544

Abstract: The domestic industry produces more than 50 types of vegetable oils, differing in fatty acid composition, the amount of related substances, the degree of purification, and organoleptic properties. Ukraine ranks first in the production of solar oil, but its export to some countries is prohibited due to an increase in the benzopyrene content. Only in 2010, DSTU4492:2005 was changed to sunflower oil, so Ukrainian producers must now comply with the norms of no more than 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the same norm for the content of benzopyrene in Europe. Benzopyrene is a chemical speech, a representative of the genus of carbohydrates, speech of the first class of insecurity - carcinogens. The presence of benzopyrene is a burning problem of sonyashnikov's oil, as well as yoga-based products. Properly chosen purification technology, including the use of special adsorbents and filtering materials, allows practically to remove the carcinogen from the olii. The purpose of the research was to determine the effectiveness of the adsorbent, which ensured the best possible stage for the production of peroxide compounds and benzopyrene from sonyashnikova olii.. The efficiency of adsorption purification is determined by the choice of an adsorbent, which in Ukraine is not enough to such an extent, to which the robot is assigned to the adsorbent on the basis of the inputs of the processing of the most common dormouse - yoga husk. Syrovina z vidkhodiv go through as i nanotubes the stage of pyrolysis. The carbonaceous product was added to the quality of the adsorbent to increase the quality of the oil.

Key words: adsorbent, sonyashnikova oliya, kharchovy products, benzopyrene. nanosorbent.
