

УДК 661.183 : 665.36

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ ВОСКОВ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЛАХ ПРИ ВВЕДЕНИИ ЗАТРАВОЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК

© П.Б. Разговоров*, В.Ю. Прокофьев, М.П. Разговорова

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Ф. Энгельса, 7, Иваново, 153000 (Россия), e-mail: razgovorov@isuct.ru*

Определены штучные концентрации и размеры восковых кристаллов в растительных маслах в присутствии затравочного материала каолина. Выявлено, что зародышеобразование кристаллов в таких системах заторможено во времени и может совмещаться со стадией их роста. Изучено влияние щелочной и щелочно-кислотной активации указанной минеральной добавки на динамику кристаллообразования в маслосодержащих средах.

Ключевые слова: растительные масла, восковые соединения, затравочная минеральная добавка, каолин, перкарбонат натрия, растворы фосфорной кислоты.

Введение

Потребление растительных масел не ограничивается сферой пищевой промышленности. Они, в частности, находят широкое применение в фармацевтической химии, при производстве биологически активных веществ. При этом важной характеристикой очищенных масел является остаточное содержание в них восковых соединений (ВС) [1]: превышение значения 90 мг/кг способствует образованию тонкой взвеси, ухудшающей товарный вид масла. Кроме того, в присутствии ВС снижается эффективность всасывания полезных полиненасыщенных жирных кислот из маслосодержащих сред.

Обычно ВС удаляют из растительных масел путем низкотемпературного фракционирования (при 12–14 °С), называемого в технологии процессом винтеризации масла. Условия винтеризации подбирают таким образом, чтобы образующиеся кристаллы имели, по возможности, значительные размеры, облегчающие их отделение на фильтре [2, 3]. Надежным приемом интенсификации образования восковых осадков является введение в систему затравочных минеральных добавок (ЗМД) [4]. В качестве таких ЗМД положительно зарекомендовали себя природные алюмосиликаты, которые вводят в растительные масла в виде порошков [5], гранул или сотовых блоков [6, 7]. Одним из наиболее доступных природных алюмосиликатов в нашей стране является каолин.

К настоящему времени изучение основ кристаллообразования восков в присутствии каолина представляется актуальной задачей – прежде всего, с экономических позиций. Другим важным вопросом является

Разговоров Павел Борисович – профессор кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии, доктор технических наук, тел.: (4932) 30-77-48, e-mail: razgovorov@isuct.ru

Прокофьев Валерий Юрьевич – доцент кафедры технологии неорганических веществ, кандидат технических наук, тел.: (4932) 32-74-10, e-mail: pv@isuct.ru

Разговорова Маргарита Павловна – магистрант кафедры технологии пищевых продуктов и биотехнологии, тел.: (4932) 30-77-48, e-mail: margaritarazgovorova@mail.ru

отработка методики активации указанной ЗМД [8, 9] с целью получения образцов, не уступающих по эффективности действия зарубежным аналогам. В этой связи ранее [10] было выявлено, что наличие на поверхности природного и активированного каолина поверхностных центров различных типов может обеспечить получение экологически безопасных пищевых продуктов и биологически активных маслосодержащих сред, представляющих интерес для фармакологии.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Целью работы явилась попытка изучения процесса кристаллизации восков – примесных ингредиентов растительных масел при введении в жидкую среду каолина ($t = 12\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сравнение эффективности действия указанной ЗМД с таковой в условиях активации ее агентами кислого и щелочного характера. В качестве активирующих агентов применяли перкарбонат натрия (ПКН) и растворы фосфорной кислоты (РФК), эффективность которых была выявлена ранее в отношении других сопутствующих веществ масел – свободных жирных кислот и компонентов пигментного комплекса [5].

Экспериментальная часть

Опыты проводили на образцах вымороженных растительных масел – льняного (к.ч. = 0,64 мг КОН/г), оливкового (к.ч. = 0,36 мг КОН/г) и масле расторопши пятнистой (к.ч. = 0,20 мг КОН/г), куда вводили перекристаллизованные ВС в количестве 0,2 мас. % и ЗМД при массовом соотношении ЗМД : ВС = 1 : 1. Системы выдерживали при температуре 11–12 $^{\circ}\text{C}$, перемешивая их с интенсивностью 20–60 мин⁻¹. Число и размеры кристаллов оценивали с помощью микроскопа «БИОЛАМ» при увеличении 280 (объектив $\times 40$, окуляр $\times 7$). Содержание ВС в растительных маслах после разделения фаз определяли по методике, изложенной в [11, 12].

Дифрактограмму отмученного образца каолина снимали на приборе «ДРОН-3 М» (Cu K α – излучение, $\lambda = 1,54\text{ \AA}$; напряжение на трубке 40 кВ, сила тока 20 мА, скорость сканирования 1 град./мин). Количественную оценку поверхностных кислотно-основных центров производили с помощью рК-спектроскопии [13]. Активацию свойств каолина осуществляли путем перетира ЗМД с ПКН (вариант 1), а также путем совместного измельчения указанной добавки с ПКН с последующей обработкой продукта измельчения 2% РФК и сушкой при 110–115 $^{\circ}\text{C}$ (вариант 2).

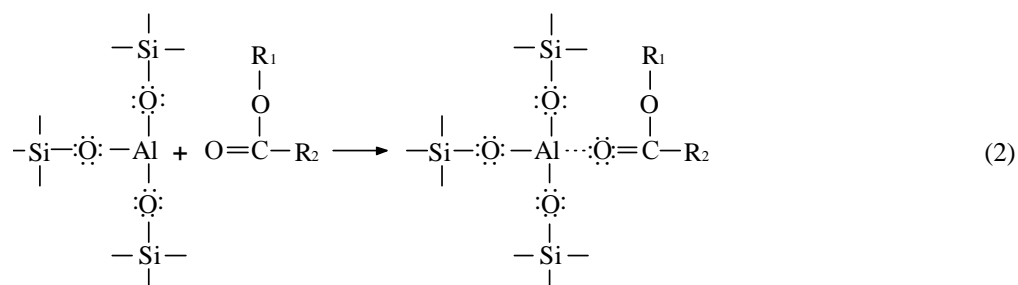
Обсуждение результатов

Анализ дифрактограммы исходного образца ЗМД показал, что основным компонентом его является каолинит (90–95 мас.%) с небольшими примесями кварца ($\leq 3\text{--}5\%$). На поверхности указанной ЗМД присутствуют бренstedовские (18 ммоль/г; образованы ОН-группами вблизи атома алюминия, связанного с кремнекислородными тетраэдрами решетки) и льюисовские центры (9 ммоль/г; координационно-ненасыщенные атомы алюминия), а также основные центры (15 ммоль/г; поверхностные атомы кислорода с заполненной электронной оболочкой).

Можно полагать, что взаимодействие ВС и неактивированного материала каолинита задействует концевой атом водорода ЗМД (бренstedовский кислотный центр) и атом кислорода карбонильной группы сложноэфирной составляющей молекул восков [14]:



С другой стороны, структура активного центра молекул ВС благоприятствует их адсорбции из растительного масла на льюисовских кислотных центрах каолинита, обработанного РФК, по схеме [10]:



Динамика изменения во времени штучной концентрации кристаллов ВС (n) в растительных маслах после введения в них ЗМД показывает, что эти зависимости при 12 $^{\circ}\text{C}$ не имеют S-образный вид (рис. 1). Как видно из рисунка 1, параметр n в льняном и оливковом маслах в присутствии каолина, по крайней мере, в течение 3 ч изменяется пропорционально времени кристаллизации τ . Это, вероятно, связано с тем, что образование зародышей восковых кристаллов в маслах может происходить не только в начальный момент време-

ни (0,5–1 ч), но и в течение всего периода кристаллизации. Известно, что повышенная вязкость системы «масло–ВС–ЗМД» при температуре 11–12 °С затрудняет протекание массообменных процессов. В принципе, ассоциация самих молекул ВС друг с другом с образованием зародыша может осуществляться в любой момент времени τ , достаточно отстоящий от «нуля» отсчета процесса кристаллизации. Следовательно, отдельно рассматривать стадии зародышеобразования и роста кристаллов в данном случае не совсем корректно. Поскольку зародышеобразование восковых кристаллов в растительных маслах может быть несколько заторможено во времени (до 2–3 ч), при создании математической модели винтеризации растительных масел следует учитывать возможность совмещения указанного процесса с процессом роста кристаллов.

С другой стороны, активация каолина, независимо от того, какой вариант ее был использован (1 или 2), вызывает более значительный рост восковых кристаллов, тогда как штучная их концентрация, по сравнению с исходным образцом ЗМД, увеличивается медленнее: на это указывает снижение тангенса угла наклона прямых 2 на рисунке 1а и б. Также отмечается равномерность роста восковых кристаллов в оливковом масле и в масле рапсворпши пятнистой в течение 90–120 мин их обработки (рис. 2а и б, участок I), при этом характер зависимости сохраняется для систем, включающих как исходный, так и активированный каолин. На участке II, по истечении $\approx 1,5$ –2 ч (рис. 2а и б), чтобы нивелировать фактор дробления кристаллов, интенсивность перемешивания следует уменьшить в 2–3 раза. Предполагается, что к этому моменту молекулы ВС уже успели образовать комплексы с активными группами ЗМД, и снижение числа их соударений не скажется отрицательно на величине δ .

Нами установлено также, что способ предварительной подготовки ЗМД оказывает существенное влияние на динамику кристаллообразования в растительных маслах. Сопоставление кривых 2 на рисунке 2, а и б показывает, что активация каолина по варианту 1 (ПКН) позволяет получать более крупные кристаллы, чем по варианту 2 (ПКН + РФК). Полученный результат можно интерпретировать как следствие роста числа основных электронодонорных центров в присутствии щелочного ингредиента – ПКН, причем такой эффект защелачивания поверхности ЗМД, вероятно, попутно сказывается и на сорбции фосфорсодержащих сопутствующих веществ масла, протекающей параллельно процессу сорбции ВС:

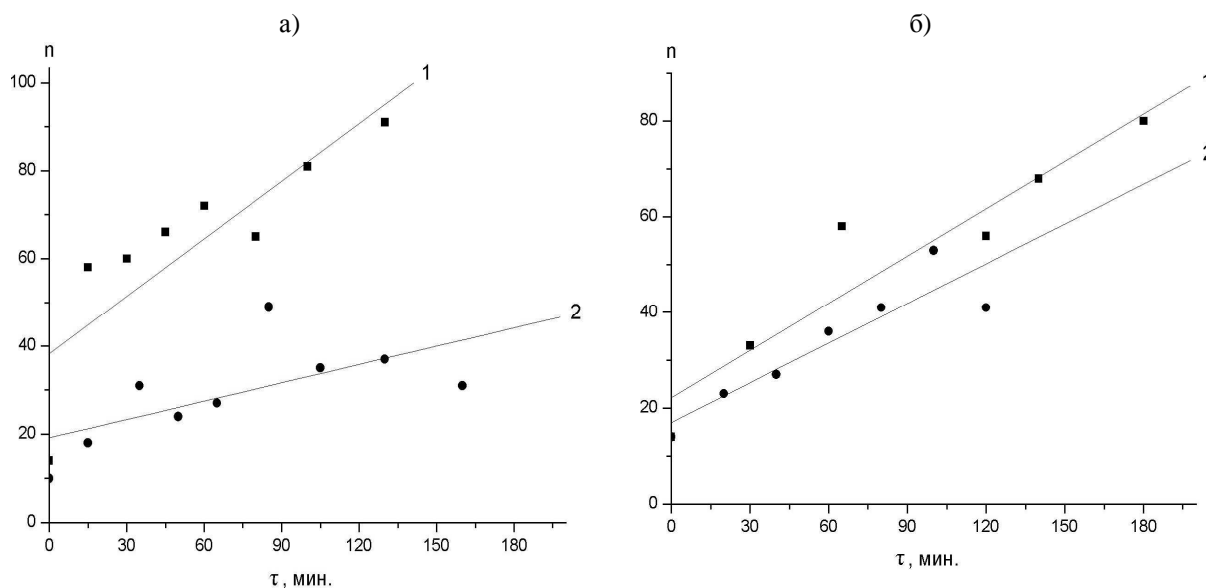
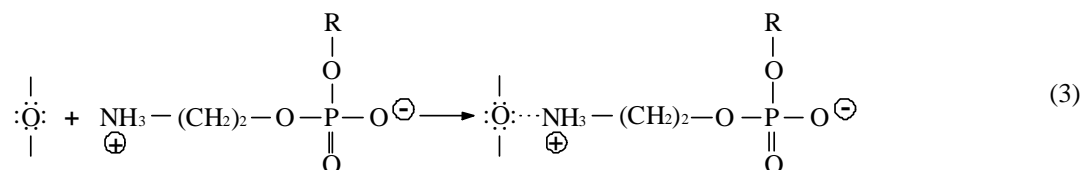


Рис. 1. Зависимость штучной концентрации кристаллов от продолжительности обработки льняного (а) и оливкового масла (б) затравочной минеральной добавкой. Минеральная добавка: 1 – каолин; 2 – каолин, активированный ПКН (а) и ПКН + РФК (б)

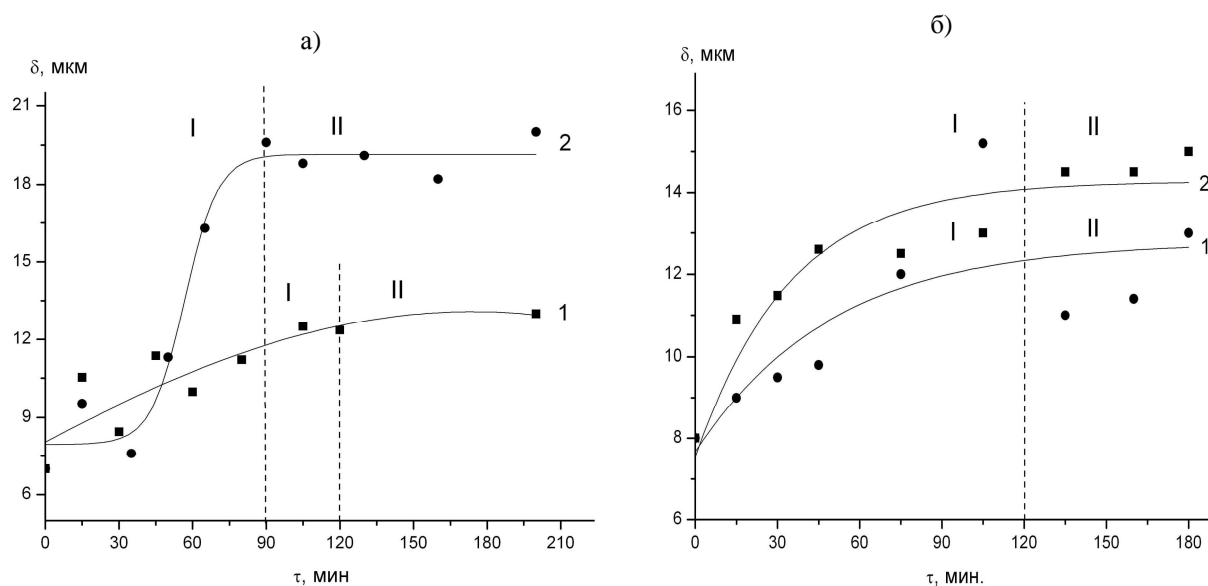
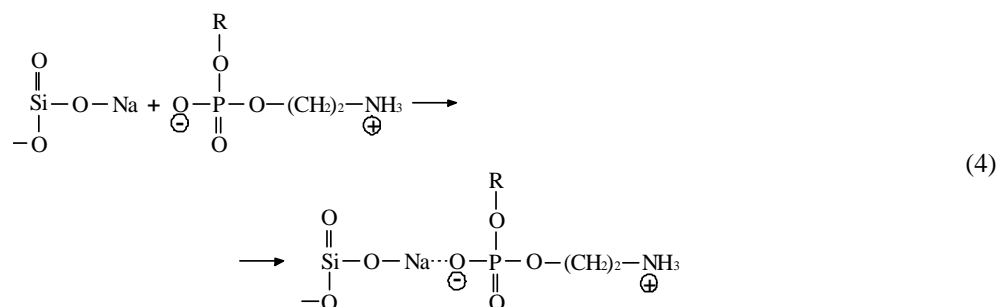


Рис. 2. Изменение среднего размера восковых кристаллов во времени обработки оливкового масла (а) и масла рапсорпши (б) затравочной минеральной добавкой. Минеральная добавка: I – каолин; 2 – каолин, активированный ПКН (а) и ПКН + РФК (б)

В свою очередь, катионы натрия из молекул ПКН также дают слабые электроакцепторные лююисовские центры, способные контактировать с примесными фосфатидами растительных масел по схеме:



Действительно, нами установлено, что эффект щелочной и щелочно-кислотной активации ЗМД может проявляться не только в отношении выделения ВС, но и фосфорсодержащих веществ (количество последних снижается в 4,5–6,0 раз, см. таблицу 1), а также компонентов пигментного комплекса растительных масел и свободных жирных кислот (последних выделяется $\approx 20\text{--}25\%$). Это подтверждают результаты испытаний образцов оливкового и льняного масел, представленные в таблице. Так, опыты на вымороженном оливковом масле (к.ч. = 0,36 мг КОН/г), в которое вводили 0,2 мас.% ВС, показали, что остаточное их содержание по истечении 5 ч контакта с неактивированным каолином снижается до 0,03 мас.%. В то же время введение ЗМД, подготовленной по варианту 2 (ПКН + РФК), позволяет, при прочих равных условиях, добиться более весомых результатов уже по истечении 4 ч контакта компонентов системы «оливковое масло – воски – активированный каолин»: после фильтрации концентрация ВС, как видно из таблицы, уменьшается приблизительно в 14 раз. Цветное же число оливкового масла в обоих случаях снижается с 30 мг $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$ до 25 мг $\text{I}_2/100 \text{ см}^3$ (табл.).

При этом можно ожидать, что внесение РФК на втором этапе активации приведет, с одной стороны, к получению фосфатов натрия, активных в отношении ВС [14], а с другой – к частичному взаимодействию молекул кислоты с поверхностью алюмосиликата (образование кремний-фосфатного комплекса). Таким образом, указанная активирующая добавка, обладающая к тому же химическим сродством к негидратируемым фосфатидам растительного масла, выполняет и функцию дополнительной затравки и, соответственно, оказывает влияние на динамику кристаллообразования в системе. Действительно, при дообработке ЗМД фосфорной кислотой наблюдается рост штучной концентрации кристаллов n в оливковом масле (рис. 1б), что свидетельствует об увеличении числа затравочных центров в системе; средний размер кристаллов (б) при этом закономерно снижается (рис. 2б).

Физико-химические характеристики растительных масел

Показатель	Исходное масло		Масло, обработанное активированной ЗМД	
	оливковое	льняное	оливковое	льняное
Содержание восков после фильтрации, мас. %	0,2	0,2	0,014	0,012
Массовая доля фосфорсодержащих веществ, %, в пересчете на стеароолеолецитин	0,04	0,07	0,007	0,015
Кислотное число, мг КОН/г	0,36	0,64	0,28	0,50
Цветное число, мг J ₂ /100 см ³	30	55	25	30
Перекисное число, % йода	0,11	0,02	0,11	0,02

Выводы

1. Выявлено, что зародышеобразование кристаллов восков в растительных маслах заторможено во времени (до 2–3 ч) и может совмещаться со стадией роста кристаллов. При построении математической модели кристаллизации сопутствующих веществ из таких сред исследователям необходимо учитывать совместное протекание обеих стадий.

2. Способ предварительной подготовки ЗМД оказывает существенное влияние на динамику кристаллообразования в растительных маслах. Последовательная активация каолина перкарбонатом натрия и 20%-ным раствором фосфорной кислоты, при расходе ЗМД: ВС = 1 : 1 позволяет добиться высокой степени выделения из растительного масла (льняного, оливкового) как восков, так и фосфорсодержащих веществ, что имеет значимость для последующих исследований в области создания новых фармакологических препаратов.

Список литературы

1. Разговоров П.Б. Выделение восков из маслосодержащих систем в присутствии добавок сорбентов и эмульгаторов // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, №5. С. 3–10.
2. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Смирнов К.В., Макаров С.В., Разговорова И.А. Оптимизация процесса выделения восков из растительных масел в присутствии затравочного материала каолина // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, №2. С. 49–53.
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. Химия растительного сырья. 2007. №4. С. 111–116.
4. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. Изучение взаимодействия некоторых затравочных материалов и сложноэфирной составляющей воскоподобных веществ // Известия вузов. Сер.: Химия и химическая технология. 2002. Т. 45, №1. С. 34–37.
5. Разговоров П.Б., Макаров С.В., Пятачков А.А. Сорбент для выделения примесных ингредиентов из растительных масел // Масла и жиры. 2006. № 5. С. 10–11.
6. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. Экструзионное формование сорбентов на основе каолина // Стекло и керамика. 2007. №8. С. 29–32.
7. Захаров О.Н., Кухоль К.Б., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Экструзионное формование блочных сорбентов для очистки растительных масел // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2009. Т. 52, №3. С. 89–92.
8. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А. Очистка льняного масла на модифицированной белой глине // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2007. Т. 50, №6. С. 56–59.
9. Прокофьев В.Ю., Захаров О.Н., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла. // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, №7. С. 65–69.
10. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Физико-химические процессы, протекающие при введении каолиновых глин в растительные масла // Химия растительного сырья. 2010. №2. С. 159–164.
11. Ситанов С.В., Разговоров П.Б., Козлов В.А. Применение фотометрии для ускоренного определения восков в растительных маслах // Известия вузов. Сер.: Химия и хим. технология. 2004. Т. 47, №1. С. 13–16.
12. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. Экспресс-анализ восков в растительных маслах // Масложировая промышленность. 2009. №3. С. 21–23.
13. Рязанов М.А., Дудкин Б.Н. Изучение кислотно-основных свойств суспензий γ -Al₂O₃ методом рК-спектроскопии // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65, №6. С. 831–836.
14. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Иваново, 2008. 32 с.

Поступило в редакцию 23 апреля 2012 г.

Razgovorov P.B.*, Prokofiev V.Yu., Razgovorova M.P. STUDYING OF WAXES CRYSTAL FORMATION PROCESS IN VEGETABLE OILS IN THE PRESENCE OF PRIMED MINERAL ADDITIVES

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, F. Engels Av., 7, Ivanovo, 153000 (Russia),
e-mail: razgovorov@isuct.ru

Studying of waxes crystal formation process in the presence of kaolin is represented an actual problem. The question of working off procedure of activation of the specified mineral additive to increase its sorption ability to waxes is considered. As activating agents the sodium percarbonate and phosphoric acid solutions were used. The activated kaolin was introduced into linen and olive oils, and also an oil of a thistle in quantity of 0,2% in weight at the mass relation to waxes equal 1 : 1. It is revealed, that nucleating of wax crystals in oils can be continued during all period of crystallisation or till 6 hours. Activation of kaolin by sodium percarbonate allows to obtain larger crystals in comparison with its gradual treatment by percarbonate of sodium and phosphoric acid. The obtained result is a consequence of growth of number of the basic electron-donating centres on a surface of kaolin positively effected on the collaterally proceeding sorption of phosphorated substances of vegetable oils. Final treatment of kaolin by phosphoric acid results to increase of unit concentration of crystals in vegetable oils that testifies in favour of increase of number of the primed centres in system as the medium size of crystals drops. It is shown, that the effect of alkaline and acid-basic activation of the mineral additive can be appeared also in ratio of components of a pigment complex of vegetable oils and free aliphatic acids ($\approx 20\text{--}25\%$ is extracted).

Keywords: vegetable oils, wax compounds, primed mineral additive, kaolin, sodium percarbonate, phosphoric acid solutions.

References

1. Razgovorov P.B. *Izvestiia vuzov. Ser. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2006, vol. 49, no. 5, pp. 3–10. (in Russ.).
2. Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Smirnov K.V., Makarov S.V., Razgovorova I.A. *Izvestiia vuzov. Ser. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2007, vol. 50, no. 2, pp. 49–53. (in Russ.).
3. Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Prokof'ev V.Iu., Smirnov K.V. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2007, no. 4, pp. 111–116. (in Russ.).
4. Razgovorov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A. *Izvestiia vuzov. Ser. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2002, vol. 45, no. 1, pp. 34–37. (in Russ.).
5. Razgovorov P.B., Makarov S.V., Piatachkov A.A. *Masla i zhiry*, 2006, no. 5, pp. 10–11. (in Russ.).
6. Prokof'ev V.Iu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Il'in A.P. *Steklo i keramika*, 2007, no. 8, pp. 29–32. (in Russ.).
7. Zakharov O.N., Kukhol' K.B., Prokof'ev V.Iu., Razgovorov P.B. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. Tekhnologiia*, 2009, vol. 52, no. 3, pp. 89–92. (in Russ.).
8. Prokof'ev V.Iu., Razgovorov P.B., Smirnov K.V., Il'in A.P., Shushkina E.A. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. tekhnologiia*, 2007, vol. 50, no. 6, pp. 56–59. (in Russ.).
9. Prokof'ev V.Iu., Zakharov O.N., Razgovorov P.B., Il'in A.P. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. Tekhnologiia*, 2008, vol. 51, no. 7, pp. 65–69. (in Russ.).
10. Prokof'ev V.Iu., Razgovorov P.B. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2010, no. 2, pp. 159–164. (in Russ.).
11. Sitanov S.V., Razgovorov P.B., Kozlov V.A. *Izv. vuzov. Ser. Khimiia i khim. Tekhnologiia*, 2004, vol. 47, no. 1, pp. 13–16. (in Russ.).
12. Razgovorov P.B., Sitanov S.V. *Maslozhirovaia promyshlennost'*, 2009, no. 3, pp. 21–23. (in Russ.).
13. Riazanov M.A., Dudkin B.N. *Kolloidnyi zhurnal*, 2003, vol. 65, no. 6, pp. 831–836. (in Russ.).
14. Razgovorov P.B. *Nauchnye osnovy sozdaniia kompozitsionnykh materialov iz tekhnicheskikh i prirodnykh silikatov: avtoref. dis. ... d-ra tekhn. nauk*. [The scientific basis for the creation of composite materials engineering and natural silicates: the Dissertation of the doctor of technical sciences]. Ivanovo, 2008, 32 p. (in Russ.).

Received April 23, 2011

* Corresponding author.