

УДК 54.057:544.723.212

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ РАФИНИРОВАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© *Е.А. Власова\**, *С.А. Якимов*, *Е.В. Найденко*

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

В настоящей работе представлен новый способ синтеза титансодержащей металлоорганической каркасной структуры на основе терефталевой кислоты. Полученное соединение охарактеризовано с использованием физико-химических методов: БЭТ, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии. Изучена возможность применения данного соединения в качестве сорбента для очистки рафинированных растительных масел. Установлено, что титансодержащее металлоорганическое каркасное соединение улучшает физико-химические свойства рафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла свободных жирных кислот и перекисных соединений.

*Ключевые слова:* титансодержащее металлоорганическое каркасное соединение, растительное масло, сорбция, кислотное число, перекисное число.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания.*

### **Введение**

Производство и переработка масличного сырья относятся к ведущим отраслям мирового агропромышленного комплекса. Ежегодная потребность российского рынка в растительных маслах, среди которых наиболее популярным является подсолнечное, увеличивается на 10–15% [1]. В настоящее время одной из актуальных задач отечественной масложировой промышленности является повышение качества и конкурентоспособности растительных масел.

Растительное масло, полученное путем прессования и/или экстракции, является готовым к употреблению продуктом. Однако из-за наличия в них загрязняющих веществ (красящих, воскообразных, свободных жирных кислот и др.) [2, 3] масла в натуральном состоянии не отвечают требованиям, предъявляемым при изготовлении пищевых продуктов.

Большое распространение в качестве адсорбентов для очистки растительных масел получили сравнительно дешевые и доступные природные алюмосиликаты, в частности каолиновые глины, а также цеолиты [4–7]. Однако их недостатками являются низкая удельная поверхность и непостоянство химического состава. В связи с этим в последние годы резко возрос интерес к получению материалов, имеющих высокую пористость.

Известен класс металлоорганических каркасных соединений (МОКС), которые образованы неорганическими кластерами или ионами металлов, связанных между собой органическими мостиковыми лигандами. Органические фрагменты могут содержать разнообразные заместители при сохранении той же самой

---

*Власова Елена Александровна* – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: vea@isuct.ru  
*Найденко Екатерина Викторовна* – доцент, кандидат химических наук, e-mail: katyakxn@mail.ru  
*Якимов Сергей Анатольевич* – студент, e-mail: sergey\_nim@mail.ru

топологии каркаса. В этом случае размер пор решетки увеличивается с возрастанием длины лиганда. Важным преимуществом МОКС перед традиционными сорбентами является однородное распределение по размеру пор для данной системы, регулируе-

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

мые размер и объем пор, низкая плотность, высокая удельная площадь поверхности (1500–6000 м<sup>2</sup>/г), богатые возможности модификации как органических, так и неорганических частей каркаса.

В последнее время пористые каркасные структуры привлекают большое внимание в связи с перспективами их широкого использования для разделения, сорбции и хранения газов [8–12], в качестве катализаторов [13, 14], для создания лекарств пролонгированного действия [15] и других областей [16, 17]. Таким образом, химия МОКС на сегодняшний день является активно развивающимся направлением в координационной и супрамолекулярной химии. Количество публикаций, посвященных этому классу соединений, их синтезу, строению, изучению функциональных характеристик и попыткам найти промышленное приложение, возрастает в экспоненциальной прогрессии [18]. Необходимо отметить, что металлоорганические каркасные соединения практически нетоксичны [19–22].

В настоящей работе представлен разработанный авторами простой способ получения титансодержащего металлоорганического каркасного соединения (Ti-МОКС), а также изучена возможность использования его в качестве сорбента для очистки рафинированных растительных масел (подсолнечного, оливкового, соевого).

### Экспериментальная часть

В работе использовали терефталевую кислоту (Sigma Aldrich 98%), титана (IV) буюксид (Sigma Aldrich 97%), диметилформамид (ос.ч.), этанол, диэтиловый эфир (ч.д.а.), гидроксид калия (х.ч.), фенолфталеин, хлороформ (х.ч.), ледяная уксусная кислота (х.ч.), йодистый калий (х.ч.), тиосульфат натрия (х.ч.), подсолнечное рафинированное дезодорированное масло «Славная традиция», соевое рафинированное масло «Сто Жар», оливковое рафинированное масло класса экстра «Maestro de Oliva».

Рентгеноструктурный анализ продукта проводился на приборе DRON 3М. ИК спектр регистрировался при комнатной температуре с помощью спектрометра Avatar 360. Удельная поверхность полученного Ti-МОКС определялась с использованием метода БЭТ. Наличие Ti-МОКС в маслах после экстракции свободных жирных кислот и перекисных соединений определялось с помощью атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915МД.

**Синтез Ti-МОКС.** В 300 мл диметилформамида загружают 16,6 г (0,1 М) терефталевой кислоты и нагревают реакционную массу до кипения при перемешивании. После полного растворения кислоты к раствору добавляют 17 г (0,05 М) буюксида титана (IV) и выдерживают смесь при кипении в течение 6–7 ч. Затем смесь охлаждают до комнатной температуры, образовавшуюся твердую фазу отфильтровывают, промывают последовательно диметилформамидом и этанолом и высушивают в вакууме при температуре 150 °С в течение 4 ч.

### Обсуждение результатов

Согласно данным ИК-спектроскопии синтезированный Ti-МОКС имеет интенсивные сигналы около 1401, 1645 и 1585, 3413 см<sup>-1</sup>, относящиеся к колебаниям групп С=C, координированных и некоординированных С=О и О-Н соответственно. В целом ИК спектр синтезированного соединения по своему характеру и положению основных полос поглощения схож с ИК спектрами других МОКС, полученных на основе терефталевой кислоты [23–25].

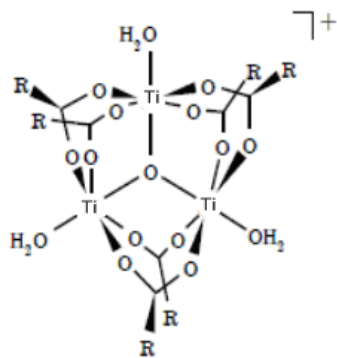


Рис. 1. Структура Ti-МОКС

На рисунке 1 представлена структура титансодержащего металлоорганического каркасного соединения [26]. Площадь удельной поверхности Ti-МОКС, вычисленная с использованием метода БЭТ, составила 1500 м<sup>2</sup>/г.

Рентгеноструктурный анализ полученного вещества показал, что оно аналогично полученному ранее титансодержащему МОКС, однако метод, предложенный нами, гораздо проще, нежели приведенный в литературе [27], и позволяет получать Ti-МОКС с большим выходом целевого продукта (до 70 %). Дифрактограмма Ti-МОКС приведена на рисунке 2.

В области малых углов (до 12°) материал характеризуется наличием трех интенсивных пиков, что является типичным для МОКС, полученных гидротермальным методом [23].

Далее изучено влияние добавок Ti-МОКС на основные физико-химические показатели (кислотное (КЧ) и перекисное (ПЧ) числа) рафинированных растительных масел – подсолнечного, соевого и оливкового.

Все эксперименты были проведены при 25 °С в воздушной атмосфере, смесь масла и Ti-МОКС непрерывно перемешивалась. Пробы раствора, взятые в различные моменты времени, отфильтровывали и титровали растворами гидроксида калия (0,1 н) и тиосульфата натрия (0,01 н).

На рисунке 3 на примере оливкового масла представлено изменение КЧ и ПЧ во времени под действием добавок Ti-МОКС.

Результаты по влиянию Ti-МОКС (0,15 мас.%) на КЧ и ПЧ всех анализируемых в работе растительных масел сведены в таблицу 1.

Из рисунка 3 и таблицы 1 видно, что с течением времени (увеличением длительности контактирования сорбента с маслом) и с ростом концентрации Ti-МОКС значения кислотного и перекисного чисел оливкового масла уменьшаются, т.е. сорбция примесных ингредиентов (свободных жирных кислот (СЖК) и перекисных соединений (ПС)) протекает более полно.

Результаты по влиянию Ti-МОКС на степень извлечения СЖК и ПС из анализируемых растительных масел представлены в таблице 2.

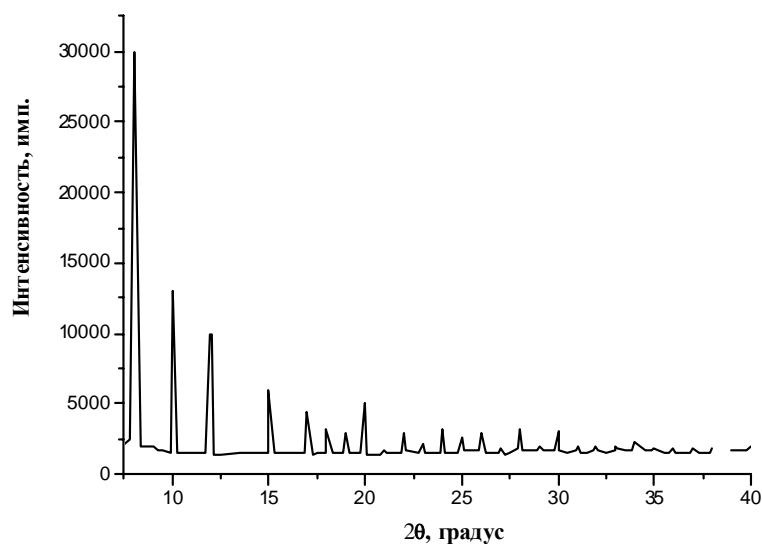


Рис. 2. Дифрактограмма Ti-МОКС

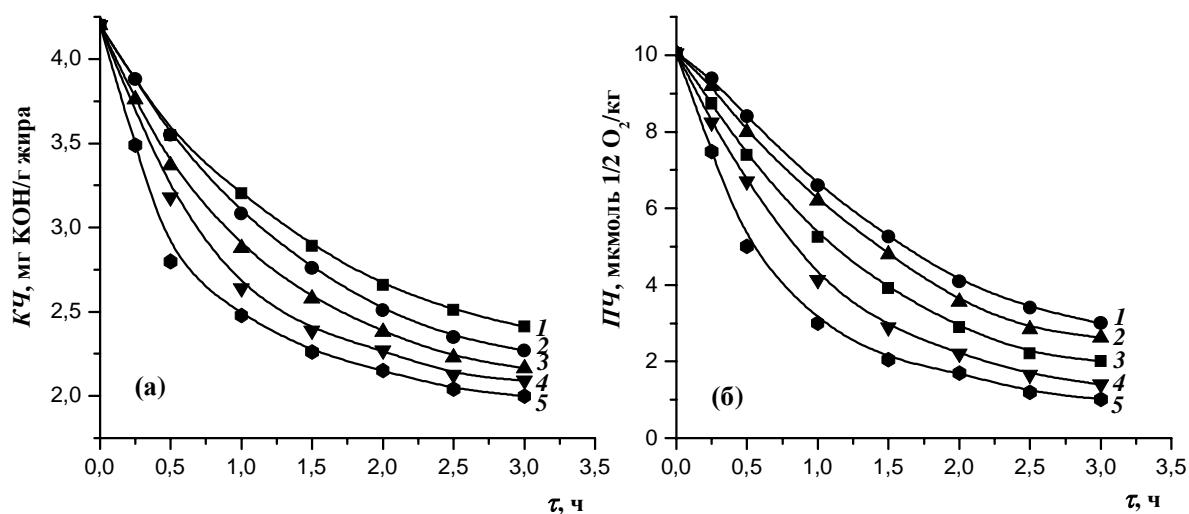


Рис. 3. Зависимость кислотного (а) и перекисного (б) числа оливкового масла от времени в присутствии добавок Ti-МОКС. [Ti-МОКС], масс. %: 1 – 0,03; 2 – 0,06; 3 – 0,09; 4 – 0,12; 5 – 0,15

Таблица 1. Изменение основных физико-химических показателей растительных рафинированных масел в присутствии Ti-МОКС

Показатель	[Ti-МОКС], мас. %	Масло					
		подсолнечное		соевое		оливковое	
		Время сорбции, ч					
		0,5	3	0,5	3	0,5	3
КЧ, мг КОН/г жира	0	0,26		3,65		4,10	
	0,15	0,26	0,21	2,35	1,3	2,79	2,10
ПЧ, мкмоль 1/2 O <sub>2</sub> /кг	0	2,45		11,20		10,5	
	0,15	1,59	1,00	7,20	4,00	2,10	1,05

Таблица 2. Влияние Ti-МОКС (0.15 мас. %) на степень извлечения примесных ингредиентов растительных масел

Масло	Степень извлечения $\alpha^*$ , %	
	СЖК	ПС
Подсолнечное	19,2	59,2
Соевое	64,4	64,3
Оливковое	48,8	90,0

\* Время сорбции 3 ч.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии показано, что Ti-МОКС отсутствует в маслах после экстракции СЖК и ПС.

Степень сорбции титансодержащим металлоорганическим каркасным соединением загрязняющих масло веществ существенно выше по сравнению с таковой при использовании растительных, минеральных сорбентов на основе бентонитовых глин, силиката нитрия [28–30]. Так, степень извлечения растительными сорбентами СЖК и ПС из рафинированного подсолнечного масла (при одинаковых условиях ведения эксперимента – температура, время контактирования сорбента с маслом, концентрация сорбента) составляет 12,5 и 28,8% соответственно [28], что ниже значений, приведенных в данной работе, в 1,5 и 2 раза соответственно.

Такая же степень очистки подсолнечного масла от СЖК, как в данной работе (при одинаковых условиях ведения эксперимента – температура, время контактирования сорбента – силиката натрия с маслом), достигается при концентрации сорбента 0,8 мас.%, что в 5,3 раза выше максимально применяемой в настоящей работе [30].

### Выводы

На основании вышеизложенных данных можно сделать заключение о том, что Ti-МОКС улучшает физико-химические свойства рафинированных растительных масел за счет связывания образующихся при окислении масла СЖК и ПС, позволяя тем самым получить значительно более качественное масло. Традиционно используемые для очистки растительных масел сорбенты не позволяют получить масло такой высокой степени чистоты. Высококачественное масло, полученное путем глубокой очистки титансодержащим металлоорганическим каркасным соединением, может быть рекомендовано для использования в детском питании, возрастной косметологии, кулинарии, для ухода за чувствительной кожей малышей, в рационе беременных и кормящих женщин, при изготовлении лекарственных средств и кремов.

### Список литературы

1. Паронян В.Х., Восканян О.С. Анализ влияния различных факторов на качество жиров // Масложировая промышленность. 2004. №2. С. 10–11.
2. Брукс Д.Д. Отбеливание растительных масел // Масла и жиры. 2008. №8. С. 11–15.
3. Арутюнян Н.С. и др. Рафинация масел и жиров: теоретические основы, практика, технология, оборудование. СПб., 2004. 228 с.
4. Захаров О.Н., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Разина Ж.В. Формование сорбента из модифицированной глины месторождений Ивановской области // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, №2. С. 87–90.
5. Захаров О.Н., Ильин А.П., Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. Модифицированные алюмосиликатные сорбенты для очистки растительного масла // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, №7. С. 65–69.

6. Akhtar F., Liu Q., Hedin N., Bergström L. Strong and binder free structured zeolite sorbents with very high CO<sub>2</sub>-over-N<sub>2</sub> selectivities and high capacities to adsorb CO<sub>2</sub> rapidly // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5. Pp. 7664–7673.
7. Shaheen S.M., Derbalah A.S., Moghanm F.S. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System // *Int. J. of Environ. Sci. Develop.* 2012. Vol. 3, N4. Pp. 362–367.
8. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1294–1314.
9. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1477–1504.
10. Duren T., Bae Y.-S., Snurr R. Q. Using molecular simulation to characterise metal-organic frameworks for adsorption applications // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1237–1247.
11. Luo J., Wang J., Li G., Huo Q., Liu Y. Assembly of a unique octa-nuclear copper cluster-based metal-organic framework with highly selective CO<sub>2</sub> adsorption over N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49, N97. Pp. 11433–11435.
12. Yang S., Lin X., Lewis W., Suyetin M., Bichoutskaia E., Parker J.E., Tang C.C., Allan D.R., Rizkallah P.J., Hubberstey P., Champness N.R., Thomas K.M., Blake A.J., Schröder M. A partially interpenetrated metal-organic framework for selective hysteretic sorption of carbon dioxide // *Nat. Mat.* 2012. Vol. 11. Pp. 710–716.
13. Lee J., Farha O. K., Roberts J. et al. Metal-organic framework materials as catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1450–1459.
14. Ma L., Abney C., Lin W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1248–1256.
15. Ferey G. Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids // *Dalton Trans.* 2009. N23. Pp. 4400–4415.
16. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. Luminescent metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1330–1352.
17. Czaja A.U., Trukhan N., Muller U. Industrial applications of metal-organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38, N5. Pp. 1284–1293.
18. Ferey G. Hybrid porous solids: past, present, future // *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. Pp. 191–214.
19. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nat. Mat.* 2010. Vol. 9. Pp. 172–178.
20. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar M.F., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. In depth analysis of the *in vivo* toxicity of nanoparticles of porous iron(III) metal-organic frameworks // *Chem. Sci.* 2013. Vol. 4. Pp. 1597–1607.
21. Ren F., Yang B., Cai J., Jiang Y., Xu J., Wang S. Toxic effect of zinc nanoscale metal-organic frameworks on rat pheochromocytoma (PC12) cells *in vitro* // *J. Haz. Mat.* 2014. Vol. 271. Pp. 283–291.
22. Horcajada P., Serre C., McKinlay A.C., Morris R.E. Biomedacal applications of metal-organic frameworks // *Matal-organic frameworks. Applications from catalysis to gas storage.* Weinheim, 2011. Pp. 251–264.
23. Lui J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G. Environmentally friendly synthesis of highly hydrophobic and stable MIL-53 MOF nanomaterials // *Chem. Commun.* 2013. Vol. 49. Pp. 7430–7432.
24. Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Ferey G. A Rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration // *Chem. Eur. J.* 2004. Vol. 10, N6. Pp. 1373–1382.
25. Коваленко К.А. Соединения включения на основе мезопористого терефталата хрома(III) MIL-101: дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 2010. 141 с.
26. O’Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T., Yaghi O.M. Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles // *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 152, N1. Pp. 3–20.
27. Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Ferey G. A New photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, N31. Pp. 10857–10859.
28. Гюлушанян А.П. Разработка способа повышения полярных свойств сопутствующих веществ и технологии их удаления из растительных масел: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Краснодар, 2007. 25 с.
29. Патент 2044765 (РФ). Способ очистки растительного масла / Р.Л. Абасова, С.М. Асланов, Н.Ф. Гашимов, В.Д. Гаджиев, М.Э. Мамедова. 1995.
30. Патент 2232801 (РФ). Способ очистки растительных масел / В.И. Коротченко. 2004.

Поступило в редакцию 7 апреля 2014 г.

После переработки 21 октября 2014 г.

Vlasova E.A.\*, Yakimov S.A., Naidenko E.V. METAL-ORGANIC FRAMEWORKS APPLICATION FOR REFINED VEGETABLE OILS PURIFICATION

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

Titanium-containing metal-organic framework synthesis based on terephthalic acid is presented. The resulting compound was characterized using physicochemical methods: BET, XRD, IR spectroscopy. The possibility of using of this compound as a sorbent for refined vegetable oils purification was studied. It is established that titanium-containing metal-organic framework improves the physical and chemical properties of refined vegetable oils owing to coupling of free fatty acids and peroxide compounds formed by oxidation.

**Keywords:** titanium-containing metal-organic framework, vegetable oil, sorption, acid value, peroxide value.

### References

1. Paronian V.Kh., Voskanian O.S. *Maslozhirovaia promyshlennost'*, 2004, no. 2, pp. 10–11. (in Russ.).
2. Bruks D.D. *Masla i zhiry*, 2008, no. №8, pp. 11–15. (in Russ.).
3. Arutiunian N.S. et al. *Rafinatsiia masel i zhirov: Teoreticheskie osnovy, praktika, tekhnologiya, oborudovanie*. [Refining of oils and fats: Theoretical Foundations, practice, technology, equipment]. St. Petersburg, 2004, 228 p. (in Russ.).
4. Zakharov O.N., Prokofev V.Iu., Razgovorov P.B., Razina Zh.V. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiya*, 2009, vol. 52, no. 2, pp. 87–90. (in Russ.).
5. Zakharov O.N., Il'in A.P., Prokofev V.Iu., Razgovorov P.B. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiya*, 2008, vol. 51, no. 7, pp. 65–69. (in Russ.).
6. Akhtar F., Liu Q., Hedin N., Bergström L. *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 7664–7673.
7. Shaheen S.M., Derbalah A.S., Moghanm F.S. *Int. J. of Environ. Sci. Develop.*, 2012, vol. 3, no. 4, pp. 362–367.
8. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1294–1314.
9. Li J.-R., Kuppler R.J., Zhou H.-C. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1477–1504.
10. Duren T., Bae Y.-S., Snurr R. Q. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1237–1247.
11. Luo J., Wang J., Li G., Huo Q., Liu Y. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, no. 97, pp. 11433–11435.
12. Yang S., Lin X., Lewis W., Suetin M., Bichoutskaia E., Parker J.E., Tang C.C., Allan D.R., Rizkallah P.J., Hubberstey P., Champness N.R., Thomas K.M., Blake A.J., Schröder M. *Nat. Mat.*, 2012, vol. 11, pp. 710–716.
13. Lee J., Farha O. K., Roberts J. et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1450–1459.
14. Ma L., Abney C., Lin W. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1248–1256.
15. Ferey G. *Dalton Trans.*, 2009, no. 23, pp. 4400–4415.
16. Allendorf M.D., Bauer C.A., Bhakta R.K., Houk R.J.T. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1330–1352.
17. Czaja A.U., Trukhan N., Muller U. *Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, no. 5, pp. 1284–1293.
18. Ferey G. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, vol. 37, pp. 191–214.
19. Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.-S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.-N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. *Nat. Mat.*, 2010, vol. 9, pp. 172–178.
20. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar M.F., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. *Chem. Sci.*, 2013, vol. 4, pp. 1597–1607.
21. Ren F., Yang B., Cai J., Jiang Y., Xu J., Wang S. *J. Haz. Mat.*, 2014, vol. 271, pp. 283–291.
22. Horcajada P., Serre C., McKinlay A.C., Morris R.E. *Matal-organic frameworks. Applications from catalysis to gas storage*. Weinheim, 2011. Pp. 251–264.
23. Lui J., Zang F., Zou X., Yu G., Zhao N., Fan S., Zhu G. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 7430–7432.
24. Loiseau T., Serre C., Huguénard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Ferey G. *Chem. Eur. J.*, 2004, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382.
25. Kovalenko K.A. *Soedineniia vklucheniia na osnove mezoporistogo tereftalata khroma(III) MIL-101: dis. ... kand. khim. nauk*. [Inclusion compounds based on mesoporous chromium terephthalate (III) MIL-101: Ph.D. dissertation]. Novosibirsk, 2010, 141 p. (in Russ.).
26. O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T., Yaghi O.M. *J. Solid State Chem.*, 2000, vol. 152, no. 1, pp. 3–20.
27. Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Ferey G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 31, pp. 10857–10859.
28. Giulushanian A.P. *Razrabotka sposoba povysheniia poliarnykh svoistv soputstvuiushchikh veshchestv i tekhnologii ikh udaleniia iz rastitel'nykh masel: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. [Development of a method for increasing the polar properties of related substances and technologies for their removal from vegetable oils: dissertation of the candidate of technical sciences]. Krasnodar, 2007, 25 p. (in Russ.).
29. Patent 2044765 (RU). 1995. (in Russ.).
30. Patent 2232801 (RU). 2004. (in Russ.).

Received April 7, 2014  
Revised October 21, 2014

\* Corresponding author.