УДК 665.127.42:665.334.94

Л.В. Терещук, К.В. Старовойтова, Т.В. Лобова, К.С. Чуглина

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОТЫ ОЛЕИНОВОЙ ИЗ РАПСОВОГО МАСЛА

Теоретически обоснована и экспериментально доказана целесообразность производства кислоты олеиновой технической из рапсового масла. Проведены исследования сырьевых компонентов, традиционно используемых в технологии производства кислоты олеиновой технической, и показатели качества олеиновой кислоты, производимой традиционным способом.

На основании проведенных исследований качества олеиновой кислоты разработаны рекомендации по подготовке сырья и технологии производства кислоты олеиновой.

Введение

Олеиновая кислота – наиболее распространенная в природе непредельная кислота. Входит в состав растительных масел (в оливковом масле – до 81 %, рапсовом – до 65 %, подсолнечном высокоолеиновом – до 50 %). Олеиновая кислота содержится и в высыхающих маслах, но в меньшем количестве: в льняном – 13–29 %, конопляном – 6–17 %. В значительном количестве она содержится в животных жирах (в говяжьем жире – 41–42 %, свином – 37–44 %). Олеиновая кислота образуется в природе путем дегидрирования стеариновой кислоты (аэробный путь в организме животных) или удлинением цепи ненасыщенных жирных кислот (анаэробный путь в микроорганизмах). Присутствие олеиновой кислоты в жире животных обеспечивает его устойчивость к перекисному окислению.

В промышленности олеиновую кислоту получают несколькими способами, в том числе гидролизом жиров и растительных масел с последующим фракционированием образующейся смеси жирных кислот и многократной кристаллизацией из метанола или ацетона при –40 °С. Соли и эфиры олеиновой кислоты называются олеатами. Техническая олеиновая кислота – олеин, жидкий или пастообразный продукт от желтого до темно-коричневого цвета, температура застывания 10–34 °С. Олеин содержит примеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, в состав некоторых его сортов входит до 15 % (по массе) нафтеновых кислот. При обычном давлении она перегоняется с разложением. Олеиновая кислота содержит 76,6 % углерода, 11,4 % кислорода и 12 % водорода. Отечественной промышленностью осуществляется выпуск нескольких марок олеиновой кислоты, различающихся по суммарному содержанию жирных кислот, температуре застывания и другим показателям [4]. Исходным сырьем для получения олеиновой кислоты, как правило, служит смесь из двух или трех растительных масел. Смесь составляют так, чтобы йодное число полученных кислот составляло 90–105 мг J_2/100 г. Подготовленную смесь расщепляют безреактивным методом до глубины гидролиза не менее 95 %. Жирные кислоты, не содержащие следов серной кислоты, высушивают и дистиллируют [1].

Олеиновую кислоту и ее соли применяют в качестве компонентов моющих средств, олиф, лаков, эмульгаторов, флотореагентов; эфиры олеиновой кислоты – в качестве пластификаторов целлюлозы, ароматизирующих веществ в пищевой промышленности; метилолеат – стандартное вещество в хроматографии, текстильно-вспомогательное вещество, используется в производстве олеилового (олеинового) спирта; этилолеат – компонент препаратов, придающих тканям водоотталкивающие свойства, растворитель гормонов, витаминов, составная часть гиполипидемических лекарственных средств; линетола – смазки при формовании изделий из полимеров.

Учитывая вышеизложенное, изучение возможности получения кислоты олеиновой не из смеси растительных масел, а из рапсового масла является актуальным.

Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований использовались:

- масло рапсовое, используемое в качестве сырьевого компонента при производстве кислоты олеиновой;
- образцы кислоты олеиновой технической, произведенной традиционным методом;
- образцы кислоты олеиновой технической, произведенной рекомендуемым методом;

При выполнении работы в соответствии с поставленными задачами исследований использовали общепринятые и оригинальные методы исследований, в том числе газожидкостную хроматографию, фотоколориметрию и другие. Все исследования проводились в 3–4-кратной повторности и обрабатывались статистически. В экспериментальной части приведены средние значения показателей.

Отбор и подготовку проб масла рапсового проводили согласно требованиям ГОСТ Р 52062-2003 «Масла растительные. Правила приемки и методы отбора проб».

Анализ кислоты олеиновой технической проводили по ГОСТ 29039-91 «Кислота олеиновая техническая. Приемка и методы испытаний».

Органолептические исследования растительных масел, используемых в технологии производства кислоты олеиновой, проводили по ГОСТ 5472-50.

При изучении физико-химических показателей растительных масел определяли:

– кислотное число методом титрования по ГОСТ Р 52110-2003. Метод основан на растворении масла в эфирно-спиртовой смеси (2:1) с последующим

быстрым титрованием пробы щелочью в присутствии индикатора фенолфталеина до слаборозового окрашивания;

– перекисное число по ГОСТ 51487-99. Метод основан на реакции взаимодействия продуктов окисления масел или жиров (перекисей и гидроперекисей) с йодистым калием в растворе уксусной кислоты и хлороформа с последующим количественным определением выделившегося раствора тиосульфата натрия;

Жирнокислотный состав масла определяли по ГОСТ 30418-96 методом газожидкостной хроматографии. Определению жирнокислотного состава предшествует перевод жирных кислот в метиловые эфиры по ГОСТ Р 51486-99. Использовали газожидкостный хроматограф ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры от 20 до 300 °С. Анализ проводился в следующих условиях: колонка насыпная, металлическая с внутренним диаметром 3 мм, длиной 3 м; неподвижная фаза – хроматон N – AW DMS (фракция 0,16÷0,20 мм), содержащий 15 % полиэтиленгликольсукцината, температура термостата колонок 175 °С, температура испарителя 225 °С; объем вносимой пробы – 1 микрометр. Измерения проводили при усилении 20×10^{-10}. Полученные хроматограммы метиловых эфиров жирных кислот идентифицировали и рассчитывали количественное содержание жирных кислот по площадям пиков в процентах, используя стандартную методику.

Цель и задачи исследований

Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения олеиновой кислоты из рапсового масла различной степени очистки – нерафинированного и рафинированного.

Для реализации цели поставлены следующие задачи:

– проведение исследования сырьевых компонентов, используемых в производстве кислоты олеиновой технической;

– исследование показателей качества кислоты олеиновой технической, произведенной из рапсового масла традиционным методом;

– разработка рекомендаций по подготовке сырья для производства кислоты олеиновой технической.

Основные экспериментальные исследования проводились на базе лаборатории кафедры технологии жиров, биохимии и микробиологии ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». Исследования проводились поэтапно.

Результаты и их обсуждение

В промышленности техническую олеиновую кислоту получают большей частью из дистиллированных жирных кислот многокомпонентных смесей различных растительных масел. Нами предлагается использовать в технологии производства кислоты олеиновой масло рапсовое. В семенах рапса содержится от 38 до 45 % масла [2]. Нерафинированное масло имеет темно-желтый с зеленоватым оттенком цвет, специфический запах и вкус. Рапсовое масло имеет пищевое и техническое применение. Жирные кислоты масла потребляются для производства жидкого мыла и изготовления технической олеиновой кислоты в составе смесей с другими растительными маслами. Рапсовое масло плохо гидрогенизируется, что связано с наличием в нем малолетучих эфирных масел с родановой группой в молекуле, являющихся катализаторными ядами, а также некоторых пигментов. Особенностью жирнокислотного состава рапсового масла является высокое содержание олеиновой кислоты (до 65 %) и присутствие эруковой кислоты. Жирнокислотный состав масла определяли по ГОСТ 30418-96 методом газожидкостной хроматографии.

Таблица 1

Жирнокислотный состав рапсового масла

Основные жирные кислоты	Обозначение	Содержание жирных кислот, %
Миристиновая	14:0	0,3±0,01
Пальмитиновая	16:0	5,5±0,01
Пальмитолеиновая	16:1	0,6±0,01
Стеариновая	18:0	2,5±0,01
Олеиновая	18:1	55,0±0,01
Линолевая ω-6	18:2	25,0±0,01
Линоленовая ω-3	18:3	7,0±0,01
Арахиновая	20:0	1,5±0,01
Гадолеиновая	20:1	0,4±0,01
Эйкозадиеновая	20:2	0,1±0,01
Бегеновая	22:0	0,1±0,01
Эруковая	22:1	2,0±0,01
Докозадиеновая	22:2	0,5±0,01
Лигноцериновая	24:0	0,2±0,01

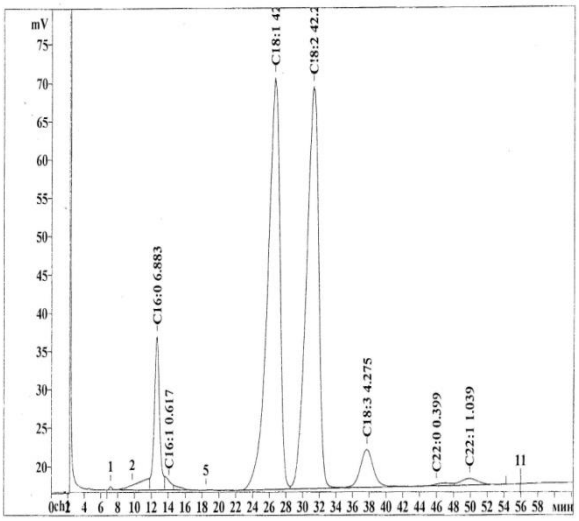

Рис. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот рапсового масла

Установлено, что исследуемое рапсовое масло относится к низкоэруковым сортам, жирнокислотный состав которого существенно отличается от высокоэруковых сортов. Он характеризуется низким уровнем насыщенных жирных кислот (менее 7 % от общего количества жирных кислот), относительно высоким уровнем мононепредельной олеиновой кислоты (55 %) и средним уровнем полиненасыщенных жирных кислот (34 %).

Нормативные показатели качества и безопасности рапсового масла регламентируются ГОСТ 53457-2009 «Масло рапсовое. Технические условия».

Нами был проведен анализ нерафинированного рапсового масла, используемого в качестве сырья для производства кислоты олеиновой технической на соответствие требованиям нормативной документации. Результаты анализа представлены в табл. 2.

Характеризуя состав и свойства исследуемого образца рапсового масла, следует отметить высокое содержание в нем сопутствующих веществ, которые могут оказывать негативное влияние на состав и свойства вырабатываемой из него кислоты олеиновой технической.

Результаты исследований кислоты олеиновой технической, произведенной безреактивным методом из масла рапсового нерафинированного, представлены в табл. 3.

Исследования кислоты олеиновой технической проводились по ГОСТ 29039-91 «Кислота олеиновая техническая. Приемка и методы испытаний».

Таблица 2

Органолептические и физико-химические показатели масла рапсового нерафинированного

Показатель	Характеристика нерафинированного рапсового масла по ГОСТ 53457-2009	Характеристика исследуемого образца
Прозрачность	Допускается осадок и легкое помутнение	Осадок и помутнение
Запах и вкус	Свойственный рапсовому маслу, без посторонних запахов. Вкус не определяется	Свойственный рапсовому маслу, без посторонних запахов. Вкус не определяется
Кислотное число, мг КОН/г	6,0	5,8
Массовая доля нежировых примесей, % не более	0,20	0,80
Массовая доля фосфоросодержащих веществ, % не более: в пересчете на стероолеолецитин	800 2,0	1000 1,8
Массовая доля влаги и летучих веществ, %,	0,30	0,30
Температура вспышки экстракционного масла, °С, не ниже	225	240
Перекисное число, ½ ммоль акт. кислорода/кг	10,0	8,0
Цветное число, мг I_2/100г	Не нормируется	90,0

Таблица 3

Характеристика органолептических показателей технической олеиновой кислоты

Показатель	Характеристика олеиновой кислоты марки по ГОСТ 7580-91		Характеристика исследуемых образцов	
	Б 14	ОМ	образец 1	образец 2
Прозрачность в расплавленном состоянии	Прозрачная		Прозрачная	
Запах	Специфический, без постороннего запаха		Специфический, без постороннего запаха	

Данные (табл. 4) свидетельствуют, что такие показатели, как массовая доля жирных кислот, массовая доля неомыленных веществ, массовая доля влаги, температура застывания, не соответствуют ГОСТу, что указывает на необходимость совершенствования технологии производства кислоты олеиновой.

Таблица 4

Характеристика физико-химических показателей технической олеиновой кислоты

Показатель	Характеристика олеиновой кислоты марки по ГОСТ 7580-91		Характеристика исследуемых образцов	
	Б 14	ОМ	образец 1	образец 2
Цветное число, мг йода, не более	70,0		70,0	70,0
Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	97,4		93,85	98,0
Массовая доля неомыленных веществ, %, не более	2,5		6,1	1,5
Массовая доля золы, %, не более	0,1		0,05	0,05
Массовая доля влаги, %, не более	0,5		2,6	1,2
Йодное число, г I_2/100 г	85–105	90–105	101,0	100,0
Кислотное число, мг КОН/100 г	185–200		182,6	190,0
Число омыления, мг КОН/100 г	185–200		186,1	196,0
Температура застывания, °С, не более	14	16	13,1	13,1

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что нерафинированное масло рапсовое, используемое в качестве сырья для производства кислоты олеиновой, нуждается в дополнительной обработке (рафинации). В рапсовом масле содержатся нежировые вещества, которые, переходя в олеиновую кислоту, влияют на содержание неомыляемых веществ.

Различное качество масел и жиров, поступающих на рафинацию, а также разнообразные требования, предъявляемые к рафинированным жирам и маслам, указывают на то, что в каждом отдельном случае необходимо применять разные методы рафинации или же различные их сочетания [3]. Определяющим фактором является способность применяемых реагентов или методов избирательно воздействовать на отдельные сопутствующие вещества, разрушая или ослабляя их связи между собой и триглицеридами.

Для удаления нежировых веществ и продуктов их химического распада нами предлагается следующий цикл подготовки масла рапсового:

1. Гидратация масла рапсового.

Данная стадия рафинации необходима для выведения фосфолипидов, массовая доля фосфолипидов в рапсовом масле составляет 1,8 %.

Гидратацию проводят периодическим способом в аппарате типа открытого нейтрализатора в соответствии с существующей технологической инструкцией со следующими уточнениями по режиму процесса: в качестве гидратирующих агентов используют воду. Количество воды было установлено пробной гидратацией, проведенной в лаборатории. Количество гидратирующего агента зависит от массовой доли фосфолипидов в нерафинированном масле. Установлено, что оптимальное количество гидратирующего агента по отношению к массовой доле фосфолипидов составляет 1:1. Таким образом, количество воды для гидратации составляет 1,8 %. Гидратацию осуществляют путем смешивания нерафинированного масла и гидратирующего агента при температуре 60 °С, затем проводят экспозицию полученной смеси в течение 30 мин и отделяют образовавшуюся фосфолипидную эмульсию от гидратированного масла в поле центробежных (сепарирование) или гравитационных (отстаивание) сил.

2. Адсорбционная рафинация (отбеливание).

Отбеливание – извлечение из масла пигментов, а также остатков негидратируемых фосфолипидов. Отбеливание проводят специальными адсорбентами, в результате получают рафинированное отбеленное масло.

Адсорбционные характеристики отбельных земель зависят от свойств исходной бентонитовой глины, степени кислотной активации и пр. Учитывая эти факторы, фирмы-изготовители отбельных земель поставляют широкую гамму адсорбентов как общего назначения, так и специально предназначенных для определенной группы масел и определенного фильтрационного оборудования. Нами использовалась марка F-160 фирмы Engelhard, которая предназначена для адсобционной очистки трудно отбеливаемых масел и жиров, в которых после гидратации и щелочной рафинации остаются значительные количества фосфолипидов, перекисных соединений, хлорофилла.

Количество адсорбента, необходимое для отбеливания, рекомендовано в количестве 1 % к массе масла. Отбеливание проводят под вакуумом (4 кПа) при температуре 75–80 °С. Для отбеливания масло перемешивают с отбельной землей в течение 20–30 мин, а затем фильтруют.

Проведены исследования рапсового масла, прошедшего процесс двухстадийной очистки (гидратация – адсорбционная рафинация) по вышеприведенной схеме. Результаты исследования представлены в табл. 5.

Характеризуя состав и свойства исследуемого образца рапсового масла, следует отметить, что произведенная двухстадийная рафинация позволила удалить присутствовавшие в масле сопутствующие вещества, которые оказывают негативное влияние на состав и свойства вырабатываемой из него кислоты олеиновой технической и снижение цветного числа до 10 мг I_2/100 г.

Таблица 5

Органолептические и физико-химические показатели масла рапсового рафинированного

Показатель	Характеристика рафинированного рапсового масла по ГОСТ 8988-2002	Характеристика исследуемого образца
Прозрачность	Допускается легкое помутнение	Легкое помутнение
Запах и вкус	Свойственный рапсовому маслу, без посторонних запахов	Свойственный рапсовому маслу, без посторонних запахов
Кислотное число, мг КОН/г	0,40	0,20
Массовая доля нежировых примесей, % ,не более	Отсутствие	Отсутствие
Массовая доля фосфоросодержащих веществ, %, не более: в пересчете на стеароолеолецитин	20 0,05	Отсутствие Отсутствие
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	Отсутствие	0,30
Температура вспышки экстракционного масла, °С, не ниже	225	240
Перекисное число, ½ ммоль акт. кислорода/кг	10,0	6,0
Цветное число, мг I_2/100г	Не нормируется	10,0

Результаты исследований кислоты олеиновой, произведенной из рапсового масла, рафинированного по рекомендуемой схеме: гидратация – адсобционная рафинация, приведены в табл. 6.

Исследования кислоты олеиновой технической проводились по ГОСТ 29039-91 «Кислота олеиновая техническая. Приемка и методы испытаний».

Таблица 6

Характеристика органолептических
и физико-химических показателей олеиновой кислоты

Показатель	Характеристика олеиновой кислоты марки по ГОСТ 7580-91		Характеристика исследуемого образца
	Б 14	ОМ	
Прозрачность в расплавленном состоянии	Прозрачная		Прозрачная
Запах	Специфический без постороннего запаха		Специфический без постороннего запаха
Цветное число, мг йода, не более	70,0		70,0
Массовая доля жирных кислот в безводном продукте, %, не менее	97,4		98,0
Массовая доля неомыляемых и неомыленных веществ, %, не более	2,5		12,6
Массовая доля неомыляемых веществ после дотитровывания, %			2,0
Массовая доля золы, %, не более	0,1		0,95

Окончание табл. 6

Показатель	Характеристика олеиновой кислоты марки по ГОСТ 7580-91		Характеристика исследуемого образца
	Б 14	ОМ	
Массовая доля влаги, %, не более	0,5		2,2
Йодное число, г I_2 / 100 г	85–105	90–05	100,5
Кислотное число, мг КОН/100 г	185–200		195,0
Число омыления, мг КОН/100 г	185–200		190,0
Температура застывания, °С, не более	14	16	13,5
Температура саморазогревания не более			
по истечении 1 ч, °С	100		100
по истечении 1 ч, °С	102		102

Как свидетельствуют данные табл. 6, кислота олеиновая техническая, произведенная из масла рапсового, прошедшего двухстадийную очистку (гидратация и отбеливание), отличается от кислоты олеиновой, произведенной из нерафинированного масла, более высокими показателями качества и соответствует требованиям, установленным ГОСТ 7580-91, что указывает на целесообразность проведения двухстадийной очистки масла рапсового перед производством олеиновой кислоты.

Список литературы

1. Технология переработки жиров / Н.С. Арутюнян, Е.П. Корнева и др. – 2-е изд., перераб. и доп. // М.: Пищепромиздат, 1998. – 452 с.
2. Особенности химического состава семян рапса современных селекционных сортов / Л. А. Мхитарьянц и др. // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2012. – № 4. – С. 33–36.
3. Рафальсон, А. Б. Проблемы рафинации рапсового масла / А. Б. Рафальсон // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. – С. 10–11.
4. ГОСТ 53557-2009. Масло рапсовое. Технические условия. – Введ. 2011-01-01. – М.: Стандартинформ, 2010. – 16 с.
5. ГОСТ 29039-91. Кислота олеиновая техническая. Приемка и методы испытаний. – Введ. 1991-06-25. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 1991. – 14 с.
6. ГОСТ 7580-91. Кислота олеиновая техническая. Технические условия. – Введ. 1991-06-25. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 1991. – 7 с.
7. ГОСТ Р 52110-2003. Масла растительные. Методы определения кислотного числа. – Введ. 2004-06-01. – М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003. – 8 с.
8. ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава. – Введ. 1998-01-01. – М.: ИПК «Издательство стандартов», 1996. – 7 с.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

L.V. Terechuk, K.V. Starovojtova, T.V. Lobova, K.S. Chuqlina

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCTION OF OLEIC ACID FROM RAPE OIL

Expediency of production of oleic acid from rape oil is theoretically proved and experimentally proved. Researches of the input products which are traditionally used in the production technology of oleic acid and indicators of quality of oleic acid, made are conducted in the traditional way.

On the basis of the conducted researches of quality of oleic acid recommendations about preparation of raw materials and the production technology of oleic acid are developed.

Oleic acid, rape oil, hydration, refining, neutralization number.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia.
Phone/fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru