

Шифр DOSLEKS2021

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРАКЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКІВ

Зміст

Вступ.....	3
1. Розділ 1. Сучасні проблеми промислових екстракційних процесів.....	6
2. Розділ 2. Експериментальна частина	
2.1 Дослідження впливу подрібнення сировини та природи розчинника на кінцевий вихід олії.....	9
2.2 Дослідження впливу умов вилучення на якісні характеристики олії.....	11
3. Розділ 3. Результати дослідження та їх аналіз	
3.1 Результати дослідження впливу подрібнення сировини та природи розчинника на кінцевий вихід олії.....	13
3.2 Результати дослідження впливу умов вилучення на якісні характеристики олії.....	17
Висновки.....	26
Список використаної літератури.....	28
Анотація	

Вступ

Серед ключових експортних об'єктів України важливу роль займає олійна сировина через різноманітне використання в різних галузях промисловості. Останні кілька десятиріччів активно розвиваються технології використання рослинних олій не тільки в харчовій, фармакологічній, лакофарбовій та інших галузях, а й для виготовлення альтернативного екологічного палива [1, 2]. Передові позиції обсягів використання рослинних олій займають соєва, пальмова та ріпакова [3, 4].

В Україні є надлишок вирощуваних олійних культур – ріпак, соняшник, соя – орієнтовно у 2,5 рази більше, ніж потрібно державі, щоб забезпечити мешканців олією, а аграріїв – біодизелем [1].

Процес переробки біосировини належить підтримати законодавчою базою, для того, щоб насіння та масло ріпаку не експортувалось в Європу за високими цінами. Темпи зростання потужностей переробки олійних культур перевищують в ЄС темпи збільшення площ посіву. Ці факти сприяють орієнтуванню українських сільськогосподарських виробників біоенергетичних культур на зарубіжні ринки [5].

Також варто звернути увагу на якісні характеристики рослинних олій, які напряму залежать від умов їх вилучення з сировини, так, до прикладу, біодизель складається із суміші моноалкільних етерів, отриманих в результаті переетерифікації тригліцеридів або етерифікації вільних жирних кислот коротколанцюговими спиртами, тобто для отримання якісного біопалива необхідно контролювати якісний склад вхідної сировини на наявність основних складових, які і є ключовими для хімічного синтезу біодизелю.

Зважаючи на сировинну проблематику одержання біодизелю в Україні доцільно шукати шляхи інтенсивнішого використання існуючих природних ресурсів, ріпакового насіння зокрема. Сировина широко застосовується, але, як і в кожному процесі, досягнути 100% продуктивності наразі не вдається.

Промисловий видобуток олій з рослинної сировини реалізується шляхом пресування та екстрагування. Умови вилучення підбираються індивідуально

для кожного типу сировини та цільового компоненту, шляхом підбору оптимальних технологічних параметрів для досягнення максимальної кінцевої ефективності із мінімізацією енергетичних та фінансових затрат [6]. Метод екстракції широко застосовується у світовій промисловості через високу ефективність вилучення олій не тільки із сировини з високим вмістом цільового компоненту, а й тих, де концентрація останнього не перевищує 5%. Для порівняння, альтернативний метод видобутку олій шляхом пресування неможливо використовувати для даного типу сировини [6, 7].

Технічне оформлення та робочі умови процесу екстракційного вилучення детермінуються за властивостями обраного екстрагента. Критерієм придатності до застосування для вилучення першочергово є селективна здатність – можливість вибірково розчиняти цільовий компонент, тип розчинника (полярний, неполярний), фізичні та хімічні параметри та інертність до сировини. Також важливим параметром для здійснення масоперенесення є здатність до проникнення розчинника до місця розташування цільового компонента. Порівняльними експериментальними дослідженнями було встановлено, що полярні розчинники є більш ефективними при розчиненні рослинних олій [8, 9]. З ряду найефективніших визначено хлористий метилен, зокрема через його параметри полярності та низьку температуру кипіння, які детермінують основні переваги над іншими розчинниками з точки зору покращення енергоефективності процесу [8, 9].

На ряду із підвищенням кількісних показників вилучення, необхідно детально досліджувати якісні параметри отриманого цільового компоненту, як і для визначення впливу природи екстрагента на хімічний стан олій, так і для подальшого планування етапів очистки згідно з технологічними вимогами виробництв, куди буде спрямована сировина [10].

Водночас із правильним підбором розчинника, існує ряд інших інтенсифікуючих параметрів. Зокрема, важливу роль в ефективності процесу розчинення відіграє стан вхідної сировини – вологість, будова зерна (для зернових культур), ступінь подрібнення, наявність побічних складових

(оболонки зерна) та інші. Зважаючи на те, що вилучення олії з рослинної сировини екстрагуванням включає як внутрішньо-молекулярне перенесення компонентів до поверхні фазового контакту, так і зовнішню дифузію від поверхні фазового контакту в основну масу розчинника, було досліджено вплив ступеня подрібнення на ефективність вилучення, як способу руйнування бар'єрів на шляху переміщення цільового компонента в зерні. Отримані дані свідчать про прямий вплив подрібнення на інтенсифікацію вилучення цільового компонента [11, 12, 13].

Важливо контролювати якість та склад екстрагованої олії. Основними показниками, що визначають властивості та якість олії є число омилення, йодне, кислотне та естерне числа. Також необхідно здійснювати контроль запаху, кольору і прозорості, адже харчова олія повинна бути цілком прозорою, мати світло-жовтий колір та характерний запах. Наявність і кількість відстою (нежирних домішок) теж свідчить про якість олії.

В лабораторних умовах часто визначають кислотне число олії, що характеризує її придатність в їжу. Кислотне число свідчить про низьку якість та непридатність до тривалого зберігання. Йодне число ж вказує на кількість грамів йоду, які повністю насичують вільні зв'язки в 100 г олії. Чим більше йодне число, тим вищий вміст ненасичених жирних кислот в олії і тим кращою сировиною є для виробництва оліфи. Також для контролю якості олійної сировини використовують методи рефрактометрії та різні типи спектроскопічного аналізу [14].

Розділ 1. Сучасні проблеми промислових екстракційних процесів

Масообмінні процеси в системі «тверде тіло – рідина» пов'язані з вилученням цільових компонентів з мінеральної (уран, золото, алюміній) та рослинної (олія, цільові компоненти) сировини та широко використовуються в різних галузях промисловості, таких як гідрометалургічна, хімічна, харчова, фармацевтична та інших [5, 8-10].

Низький ступінь вилучення цільових компонентів в існуючих методах пов'язана з великою кількістю різних факторів, які впливають на цей процес (структура пористого матеріалу, розмір частинок твердого матеріалу, величина пор, температура, властивості розчинника, умови переміщення цільового компонента, схема процесу, механізм переміщення). Однією із причин низького вилучення олії є недосконалість технологічної схеми. Так при вилученні олії з рослинної сировини в більшості випадків використовується метод пресування. Перевагою методу пресування є простота технологічної схеми, а недоліком – застосування енергоємного обладнання. Основним недоліком методу пресування є великі втрати олії 15 – 20 % з шротом [7].

Таким чином, ці фактори суперечать принципам комплексного використання сировинних ресурсів, охороні навколишнього середовища, ефективній роботі технологічного обладнання. Тому, для повного вилучення цільового компонента з шроту застосовують метод екстрагування, який дає можливість майже повністю (97-98%) вилучити цільовий компонент. Застосування екстракційного методу є більш перспективним, але вимагає розробки і удосконалення технології та проведення подальших наукових досліджень. Вибір методу вилучення цільового компонента залежить, в першу чергу від того, в якому стані знаходиться цільовий компонент і, яка структура пористої твердої речовини.

Не залежно від стану цільового компонента (твердий або рідкий), який знаходиться у пористій структурі, процес екстрагування розглядають як такий, що відбувається за складними внутрішньо- та зовнішньо-дифузійними механізмами. Цільовий компонент, який знаходиться в порах твердого скелета,

переміщається до поверхні фазового контакту за рахунок внутрішньої дифузії, а від поверхні фазового контакту в основну масу розчинника за рахунок зовнішньої. Ці процеси відбуваються з різними швидкостями. Внутрішньо-дифузійне перенесення компонента в порах твердого скелета є найбільш повільною (лімітуючою) стадією, яка визначає швидкість всього процесу екстрагування.

Таким чином, сучасний стан проблем, пов'язаних із застосуванням екстракційного методу для вилучення цільових компонентів вимагає вирішення складних завдань, які протікають в системі «тверде тіло – рідина».

Процес екстрагування цікавий для вчених зокрема через різноманітні фактори, що впливають на перебіг вилучення: природа сировини; стан сировини (подрібнений / неподрібнений, розмір подрібнених частинок, вологість); характер використовуваного екстрагенту; температура процесу; тривалість тощо. Ось чому три перші аспекти було вирішено стати головними в нашому дослідженні.

Реалізація екстракційного способу в промислових масштабах, його апаратне оформлення значною мірою визначається властивостями екстрагента. Першою умовою застосування відповідного екстрагента є його здатність вибірково розчиняти цільовий компонент. Рослинні олії у будь-яких співвідношеннях змішуються зі всіма розчинниками з групи аліфатичних вуглеводнів (екстракційні бензини, технічний гексан, бензин та інші). В спиртах на холоді олія розчиняється обмежено і лише під час нагрівання може досягнути повного змішування.

Здатність проникнення розчинника до місця розташування цільового компонента є також важливою вимогою для здійснення масоперенесення. Переважно здатність розчинника проникати до місця розташування цільового компонента визначається за швидкістю вилучення компонента.

Головним фактором в загальному, яким варто керуватись під час вибору екстрагента є фактор економічності, оскільки екстрагент повинен забезпечити рентабельність виробництва, забезпечення якої залежить від його властивостей.

Однак, на сьогоднішній день немає розчинників, які б задовольняли всім вимогам. Найбільш поширеними в промисловості використовуються такі розчинники: н-гексан, бензин, чотирихлористий вуглець, екстракційні бензини, хлористий метилен та інші.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Дослідження впливу подрібнення сировини та природи розчинника на кінцевий вихід олії

Подрібнення сировини було визначено одним із ефективних методів інтенсифікації перебігу лімітуючого етапу внутрішньої дифузії [7], тому дослідження його суміжного із різними типами розчинників впливу на кінцеве вилучення цільового компоненту є важливим для встановлення оптимальних умов екстрагування.

Екстрагування рослинної олії здійснювали у апараті Сокслета, детальна схема лабораторної установки зображена на рис. 1.

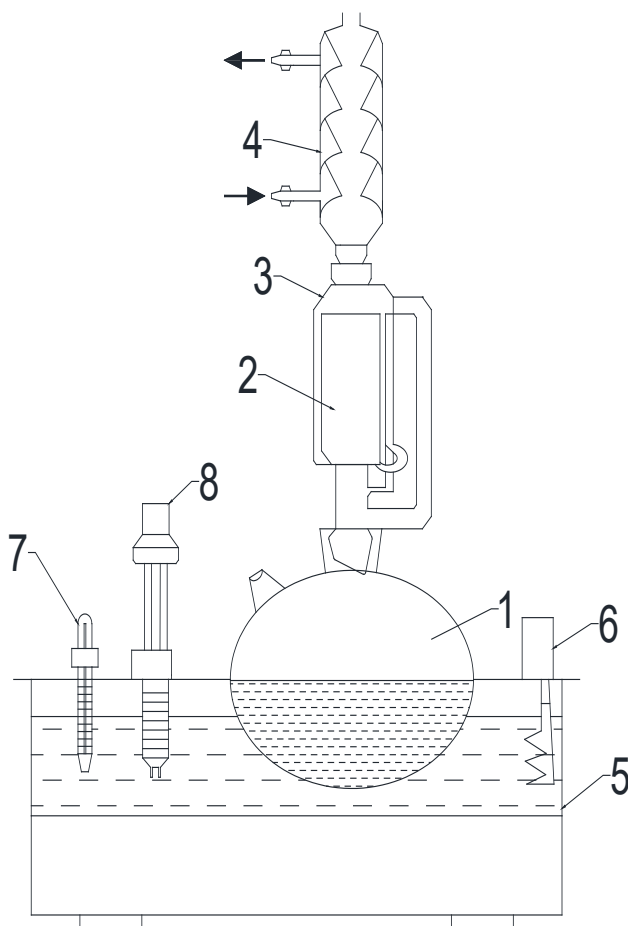


Рис.1. Схема лабораторної установки: 1 - колба з круглим дном;
2 - патрон із подрібненим насінням; 3 - екстрактор апарату Сокслета;
4 – зворотний водяний холодильник; 5 - термостат; 6 - тен;
7 - контрольний термометр; 8 - контактний термометр

Для експериментальних досліджень як сировину було використано насіння ріпаку та сої, вирощені на місцевих фермерських господарствах (Львівська область, Україна).

Як розчинники у процесі екстракції використовувались полярні розчинники: хлористий метилен, етиловий, ізопропіловий та н-пропіловий спирти.

Хлористий метилен було обрано з огляду на те, що це найефективніший відомий полярний розчинник для екстракції ряду олій – ріпаку, амаранту та інших [9]. Етанол було обрано з огляду на його відносну екологічну безпеку та невисоку ціну. Ізопропіловий та н-пропіловий спирти було обрано для паралельного порівняння дії спиртів на процес екстракції рослинних олій та їх відносну доступність для широкого використання.

Вихідна рослинна сировина була попередньо подрібнена та розподілена розсіюванням за допомогою ситового розподілу на фракції із різними розмірами частинок 0,2 мм, 0,5 мм, 1,0 мм та усереднену суміш подрібнених фракцій. Розділені фракції перед здійсненням процесу екстракції були висушені до вологості 2-5%.

Початкове співвідношення твердої речовини до розчинника становило $\approx 1:10$, так як для експерименту використовували 32 г подрібненої рослинної сировини та 320 мл екстрагенту відповідно [15-16].

Зразок фракції в патроні з щільного фільтрувального паперу поміщали в апарат Сокслета (рис. 1). Маса дослідженої проби насіння становить 32 грами. Апарат приєднаний до колби з розчинником та оснащений холодильником. Для процесу використано 320 мл полярного розчинника. Екстрагент під час кипіння утворює пари, які рухаються вгору та конденсуються в холодильнику. Він забезпечує, щоб вся сконденсована пара стікала в камеру з патроном. Камера, що містить твердий матеріал, повільно наповнюється теплим розчинником. Частина потрібної сполуки буде розчинятися в екстрагенті. Коли камера Сокслета майже повністю заповнена, вона автоматично спорожняється з поверненням розчинника назад до колби. Цикл повторюється протягом всього дослідження з певною періодичністю.

Перевага цієї системи в тому, що замість багатьох порцій теплового розчинника, пропущеного через зразок, рециркулюється лише одна партія розчинника. Цей метод не підходить для термо нестійких сполук, коли безперервне нагрівання може призвести до деградації сполук. Цей метод підтримує порівняно високу температуру випарювання розчинника з колби. Жодна фільтрація екстракту не потрібна, а зміщення динамічної рівноваги часто здійснюється за допомогою свіжого розчинника в контакт з твердою сировиною.

Відбір проби здійснювали кожні 2 години. Відібрана проба була висушена до сталої маси та зважена, з подальшими розрахунками концентрації. Після закінчення експерименту розчинник було відігнано, здійснено концентрування екстракту. Залишки розчинника випарювали в сушильній шафі. За кінцевою масою було розраховано вихід продукту.

Таблиця 1

Фізико-хімічні властивості полярних розчинників

Полярні розчинники	t кип, °C	Дипольний момент, d	Діелектрична проникність, ε
Хлористий метилен	39,9	1,62	8,93
Етанол	78,4	1,65	24,5
Ізопропанол	82,4	1,66	18,3
н-Пропанол	97,1	1,68	20,1

Процес екстрагування здійснювався за температури кипіння розчинника протягом 8 годин.

У експериментах використовували електричні колбонагрівачі LTHS-500 для підвищення стабільності та ефективності нагріву апарату Сокслета.

2.2 Дослідження впливу умов вилучення на якісні характеристики олії

На ряду із визначенням ефективності вилучення за значеннями кінцевого виходу олії, не менш важливим є визначення якісних характеристик цільового компоненту, які дають підстави стверджувати, що екстрагована олія може

успішно використовуватись не тільки для виготовлення біодизелю, а і в харчовій та інших галузях хімічної промисловості.

Серед важливих контрольованих параметрів згідно чинних ДСТУ, в ході експериментальних досліджень були визначені хімічні константи (кислотне число, йодне число, естерне число, число омилення тощо) згідно методик [17-19], а також оптичні та спектральні властивості методами рефрактометрії та UV-Vis-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії, останні зокрема для підтвердження наявності основних функціональних груп та виявлення відхилень.

Для характеристики якості і властивостей олії використовують число омилення, за яким визначають чистоту і природу олії, йодне число, та визначають вміст ненасичених жирних кислот і кислотне число, яке вказує на вміст в олії вільних жирних кислот. Властивості та якість олії визначають її використання.

Рефрактометричний показник заломлення служить критерієм для встановлення чистоти речовини і визначення її концентрації в розчині. З іншої сторони показник заломлення може бути використаний для ідентифікації речовини. Визначення показника заломлення олії проводили за методикою [20]. Показник заломлення вимірювали на рефрактометрі типу Аббе, модель УРЛ МОДЕЛЬ–1 №74-1107. Рефрактометр цього типу призначений для вимірювання показника заломлення в межах від 1,3 до 1,7 [20], що було прийнятним для досліджень, оскільки [21] свідчить, про те що показник заломлення для ріпакової олії знаходиться в межах, близьких до 1,470-1,474, а для соєвої [22] – в межах 1,471-1,475.

Дані ультрафіолетової спектроскопії (UV-Vis), що є, у порівнянні із хроматографією, простим, стабільним та економічно ефективним методом аналізу [23], одержані на спектрофотометрі, модель ULAB 108UV Spectrophotometer, що працює в області 190 – 1100 нм.

ІЧ-спектроскопічне дослідження проводили на спектрофотометрі SPECORD M80 (Carl Zeiss Jena) у тонких плівках, діапазон 4000-400 см⁻¹; точність хвильового числа: 0,2 см⁻¹, фотометрична точність: ± 0,2% Т.

Розділ 3. Результати досліджень та їх аналіз

3.1. Результати дослідження впливу подрібнення сировини та природи розчинника на кінцевий вихід олії

Результати кількісного аналізу для досліджуваних зразків ріпака, екстрагованого хлористим метиленом та етиловим спиртом, представлені нижче в табл. 2 та 3.

Таблиця 2

Результати екстракції ріпакової олії хлористим метиленом.

Фракції	0,2мм	0,5мм	1мм	суміш
Час T, хв	C, г/л	C, г/л	C, г/л	C, г/л
120	55,40	51,40	25,20	39,6
240	66,96	55,23	32,94	47,59
360	71,18	65,00	40,07	51,66
480	70,53	66,75	41,21	51,75
Вихід олії W, %	59,21	44,56	36,44	44,56

Таблиця 3

Результати екстракції ріпакової олії етиловим спиртом.

Фракції	0,2мм	0,5мм	1мм	суміш
Час T, хв	C, г/л	C, г/л	C, г/л	C, г/л
120	6,20	22,60	5,00	6,8
240	11,36	29,13	10,38	11,46
360	12,65	33,10	11,41	12,87
480	11,68	36,10	14,31	14,29
Вихід олії W, %	27,78	26,97	11,37	9,94

Результати представлені у вигляді залежності концентрації від часу $C = f(t)$ для екстрагентів (хлористий метилен та етиловий спирт) (рис. 2, 3).

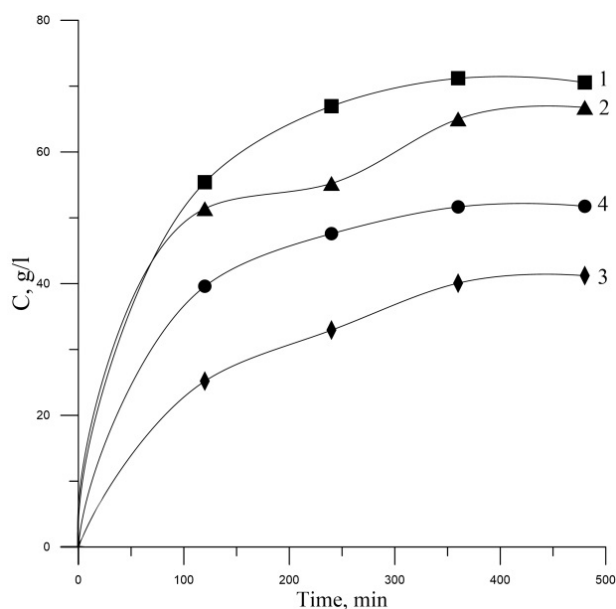


Рис.2. Крива залежності $C = f(t)$ для хлористого метилену (1-фракція 0,2 мм; 2-фракція 0,5 мм; 3-фракція 1 мм; 4 - подрібнена суміш) для ріпакової олії

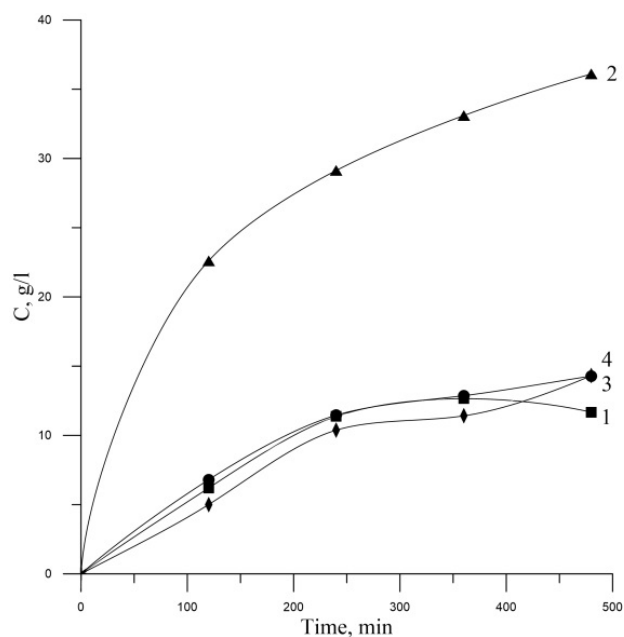


Рис.3. Крива залежності $C = f(t)$ для етанолу (1-фракція 0,2 мм; 2-фракція 0,5 мм; 3-фракція 1 мм; 4 - подрібнена суміш) для ріпакової олії

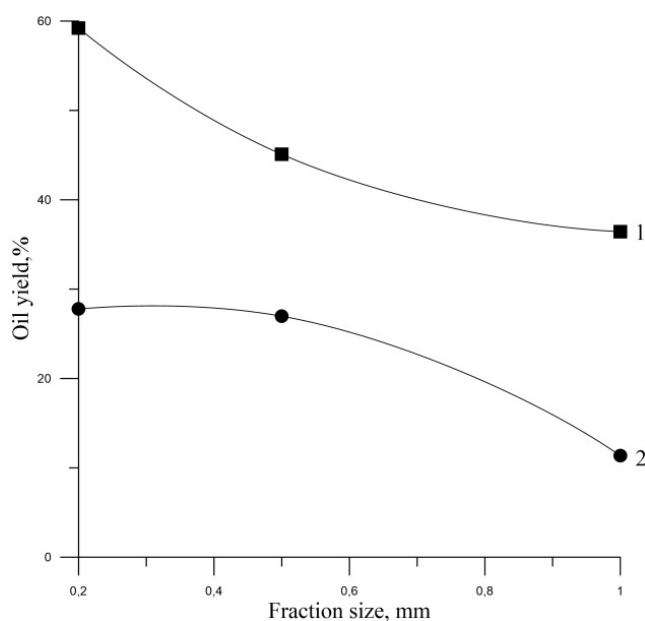


Рис.4. Крива залежності впливу розміру фракції на рівень виходу олії (1-хлористий метилен; 2-етанол) для ріпакової олії

Наведені результати показують, що рівень концентрації олії, вилученої з подрібнених зразків ріпаку, зростає із часом для кожної фракції та розчинника. Як бачимо з кривих залежності $C = f(t)$, після 360 хвилин процесу концентрація олії нижча порівняно з попередніми зразками. Це може свідчити про те, що

доцільно проводити процес екстракції протягом 360 хвилин, а продовження тривалості процесу не збільшує рівень концентрації.

Інтенсивне підвищення рівня видалення олії із зменшенням розміру фракції свідчить про ефективність впровадження більш високого ступеня помелу для використовуваного насіння. Цей характерний ефект не однаковий для обох розчинників, і це зумовлено природою та полярними властивостями, що впливає на здатність екстрагенту дифундувати в пористу структуру кожної фракції, що є неоднорідною за складом через складну структуру самого зерна.

Порівнюючи результати для обох розчинників, очевидно, що використання метиленхлориду та підвищення рівня помелу позитивно впливає на процес екстракції олії.

Результати експериментальних досліджень екстрагування олії з насіння ріпаку та сої наведені відповідно у табл. 4 та табл. 5.

Таблиця 4

Результати екстракції ріпакової олії полярними розчинниками.

Полярні розчинники	ХМ	ЕТ	ІІ	ІІ
Час T, хв	С, г/л	С, г/л	С, г/л	С, г/л
120	39,6	6,8	17,8	18,2
240	47,59	11,46	25,18	24,24
360	51,66	12,87	28,56	26,99
480	51,75	14,29	29,86	29,64
Вихід олії W, %	44,56	9,94	30,75	29,75

Таблиця 5

Результати екстракції соєвої олії полярними розчинниками.

Полярні розчинники	ХМ	ЕТ	ІІ	ІІ
Час T, хв	С, г/л	С, г/л	С, г/л	С, г/л
120	19,6	5	16,2	11,2
240	23,66	9,58	19,73	12,35
360	24,48	10,64	20,42	14,16
480	26,325	12,02	20,19	13,81
Вихід олії W, %	21,78	8,22	19,22	14,81

Результати експериментальних досліджень свідчать, що для кожного обраного розчинника накопичення цільового продукту зростає в часі (табл. 4-5).

Результати вказують, що основне вилучення олії відбувається протягом перших 360 хв експерименту. Далі концентрація цільового продукту вже не змінюється так інтенсивно у реакційній суміші.

Необхідно відмітити, що одержані кількісні дані виходу олії W у відношенні до сухої маси сировини корелюють із показниками середнього вмісту олії для досліджуваної сировини: для ріпаку – 48-52%, для сої – 18-22%[24]. Даний факт свідчить про достатній ступінь вилучення цільового продукту в лабораторних умовах.

Що стосується впливу природи розчинника, то як видно з результатів (табл. 4, 5) в обох випадках – і для ріпакової, і для соєвої олії – спостерігається схожа картина у ефективності досліджених полярних рідин. Збільшення швидкості накопичення цільового продукту зростає у ряду:



Спирти є менш ефективними розчинниками для процесів екстракції ріпакової та соєвої олій, найменш ефективним розчинником для процесу екстракції є етиловий спирт.

Аналізуючи результати експериментів та фізико-хімічні властивості вихідних полярних розчинників ми можемо зробити кілька цікавих висновків. Незважаючи на найнижчу температуру кипіння (табл. 1), хлористий метилен є найефективнішим розчинником для процесу екстракції (табл. 3,4,5). Так як всі досліді здійснювались за температури кипіння розчинників, очевидно, що температура не відіграє вирішальної ролі у швидкості екстрагування цільового продукту. Вочевидь, саме збільшення швидкості процесу розчинення цільового компоненту призвело до підвищення ефективності екстракції. І, очевидно, що на це впливає саме показник діелектричної проникливості.

3.2.Результати дослідження впливу умов вилучення на якісні характеристики олії

В ході проведених експериментальних досліджень за умов, описаних вище, було виявлено певну візуальну відмінність у зразках ріпакової та соєвої олій, одержаних із фракцій різного початкового діаметру. З огляду на це, проводились аналітичні, оптичні та спектральні дослідження експериментальних зразків з метою встановити вплив способу одержання на якісні характеристики одержаної рослинної олії. Також для визначення якісних характеристик екстрагованих олій проводилось визначення хімічних констант одержаного продукту - кислотного числа (КЧ), йодного числа (ЙЧ), ефірного числа (ЕЧ) згідно методик [17-19]. Хімічні константи є важливими характеристиками хімічного складу рослинних олій – наприклад, наявності насичених або ненасичених жирних кислот (ЙЧ) або вільних жирних кислот (КЧ).

Результати визначення хімічних констант ріпакової та соєвої олій, одержаних із фракцій різного помолу за екстрагування хлористим метиленом наведені у табл. 6 та табл. 7 відповідно.

Таблиця 6

Хімічні константи ріпакової олії, одержаної із фракцій різного помолу (екстрагент – хлористий метилен)

Параметр	Розмір вихідної фракції сировини				ДСТУ 46.072:2003 (Україна), нерафінована II сорту
	0,2 мм	0,5 мм	1 мм	1 мм	
Густина, кг/м ³	1,22	0,98	0,98	0,9	0,911-0,921
ЙЧ	65,86	82,46	59,96	122,72	94-106
КЧ	6,4	4,58	1,71	4,96	≤ 6
ЕЧ	156,36	183,31	190,41	205,2	-
Число омилення	162,76	187,89	192,13	210,17	165- 180

У табл. 6, 7 додатково наведено порівняння хімічних констант одержаних олій із вимогами до відповідних неочищених нерафінованих олій згідно ДСТУ України, зважаючи на відсутність очистки одержаних продуктів у лабораторних умовах.

Таблиця 7

**Хімічні константи соєвої олії, одержаної із фракцій різного помолу
(екстрагент – хлористий метилен)**

Параметр	Розмір вихідної фракції сировини				ДСТУ 4534:2006 (Україна), нерафінована
	0,2 мм	0,5 мм	1 мм	суміш	
Густина, кг/м ³	0,91	0,92	0,94	0,91	0,922-0,934
ЙЧ	124,33	94,73	95,51	119,87	≤ 100
КЧ	6,39	4,37	2,86	3,94	≤ 4,0
ЕЧ	196,06	179,62	148,47	204,97	-
Число омилення	202,45	183,99	151,33	208,90	186-195

Порівняльний аналіз визначених констант отриманих рослинних олій показує, що існує певний вплив ступеня подрібнення сировини на якість продукту, оскільки хімічні константи зразків мають певні відхилення (таблиці 6, 7) .

Слід зазначити, що в процесі вилучення зразків ріпаку були отримані олії з щільністю, дещо вищою, ніж відповідний показник нерафінованої ріпакової олії за ДСУ (ДСТУ) 46.072: 2003. Крім того, у порівнянні з цим державним стандартом, видобута олія з фракцій 0,2 мм, 0,5 мм та 1,0 мм містить зменшену кількість ненасичених зв'язків у молекулах речовин, що і показує ЙЧ (табл. 6).

У той же час у випадку ріпакової олії спостерігається збільшення показника КЧ із зменшенням розміру вихідної фракції сировини, що свідчить про збільшення кількості вільних жирних кислот у вилучених зразках олії. Крім того, із зменшенням розміру сировини відбувається зменшення кількості складного етеру, хоча ці показники не нормовані для ріпакової олії (таблиця 1).

Порівняльний аналіз хімічних констант соєвої олії, а також ріпаку показав вплив подрібнення насіння сировини на якість отриманої продукції. Відповідно до отриманих значень, наведених у табл. 7, усі зразки видобутої олії мають приблизні значення густини до згаданого стандарту України на соєву олію (табл. 7).

Показники ЙЧ, КЧ, ЕЧ та числа омилення для отриманих зразків соєвої олії зростають із зменшенням ступеня подрібнення сировини (табл. 7).

Таким чином, провівши порівняльний аналіз хімічних констант отриманих зразків ріпаку та соєвої олії, можна зробити висновок, що стан подрібнення сировини впливає на якість видобутої рослинної олії.

У зв'язку з тим, що зразки олії, отримані екстракцією різних фракцій, мали відмінності у своєму кольорі, оптичні властивості отриманих рослинних олій додатково вивчали за допомогою таких методів: рефрактометрія (визначення показника заломлення) та ультрафіолетова спектроскопія (отримання спектрів пропускання).

Таблиця 8

Результати рефрактометрії

Екстрагент - хлористий метилен	Показник заломлення			
	0,2 мм	0,5 мм	1 мм	суміш
Ріпак	1,4689	1,4720	1,4726	1,4719
Соя	1,4765	1,4753	1,4787	1,4761

Отримані показники заломлення близькі до еталонних даних [22, 23], хоча відмінності в отриманих результатах рефрактометрії вказують на оптичні відмінності отриманих масел. Однак дані рефрактометрії не можуть бути переконливим доказом відмінностей у якісному складі.

Для уточнення та порівняння відмінностей були отримані дані ультрафіолетової спектроскопії (UV-Vis) отриманих масел, як описано в розділі 2. Результати досліджень отриманих зразків нафти з фракцій різного помелу на спектрофотометрі представлені як залежність поглинання від довжини хвилі α

= $f(\lambda)$ (рис. 5, 6). Вимірювання проводили в кварцових комірках з довжиною шляху 10 мм, без додаткового розведення зразків розчинником. Зразки масел без розведення вимірювали в діапазоні довжин хвиль 220-800 нм.

На рис. 4 представлені дані ультрафіолетової спектроскопії (UV-Vis) отриманих зразків ріпакової олії, на рис. 5 - для зразків соєвої олії

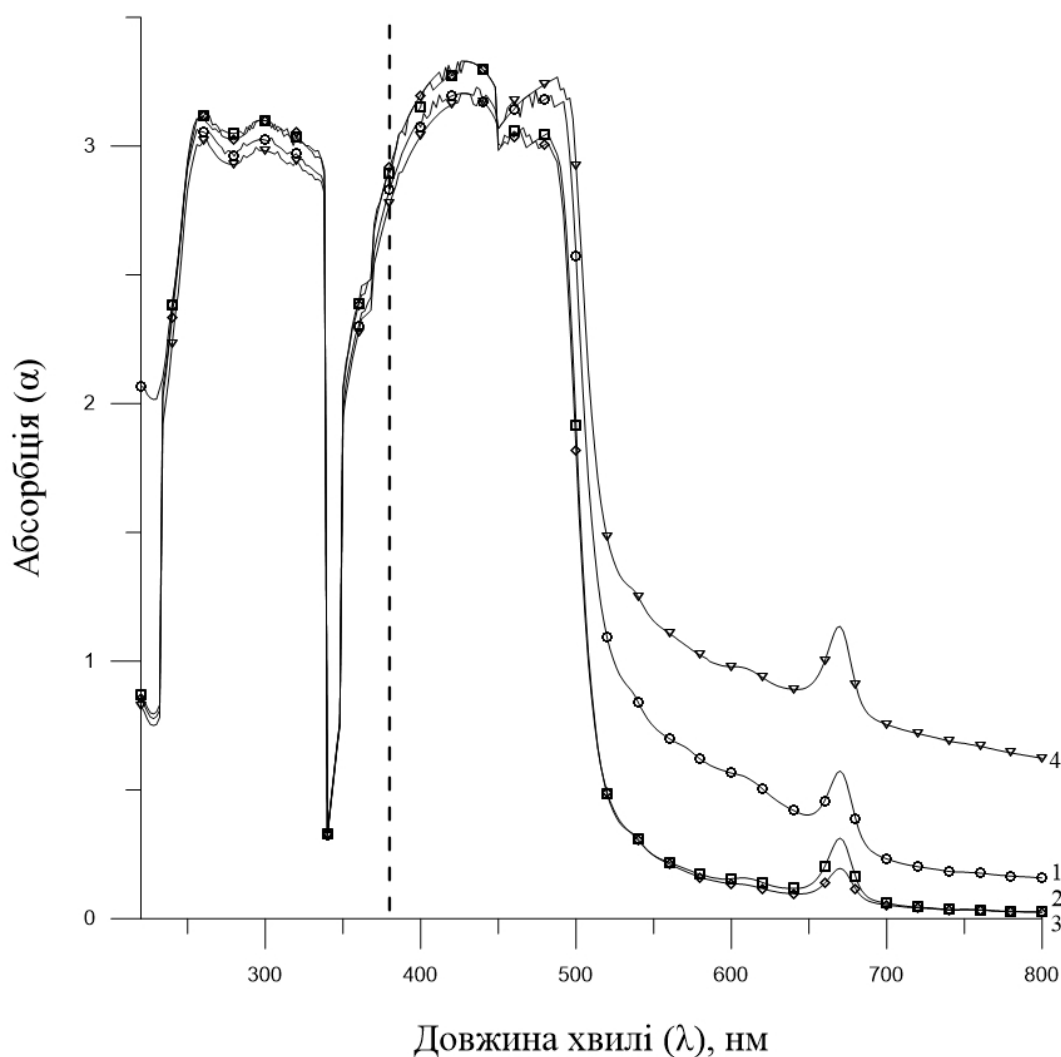


Рис. 5. Нормалізований УФ-видимий спектр поглинання досліджуваних зразків ріпакової олії одержують з різних фракцій подрібненого насіння (1 - суміш; 2 - 0,5 мм; 3 - 0,2 мм; 4 - 1,0 мм).

Отримані спектри олій є характерними і не відрізняються від УФ-спектрів чистих рослинних олій [25, 26]. Смуги поглинання, що відповідають основним характерним компонентам рослинного масла - вищим ненасиченим жирним кислотам, знаходяться в межах (260-460 нм), оскільки згідно з [26] в цьому

діапазоні є поглинання вищих кисневмісних сполук мононенасичених тригліцеридів . Поглинання в діапазоні 670-700 нм відноситься до домішок хлорофілу в оліях.

Аналіз отриманих результатів ультрафіолетової спектрометрії досліджуваних зразків ріпакової олії (рис. 5) показав деякі відмінності у видимій області спектра (380-750 нм), що підтверджується рефрактометричним аналізом (табл. 3). Однак зауважимо, що в ультрафіолетовій області (220-380 нм) зміни майже відсутні.

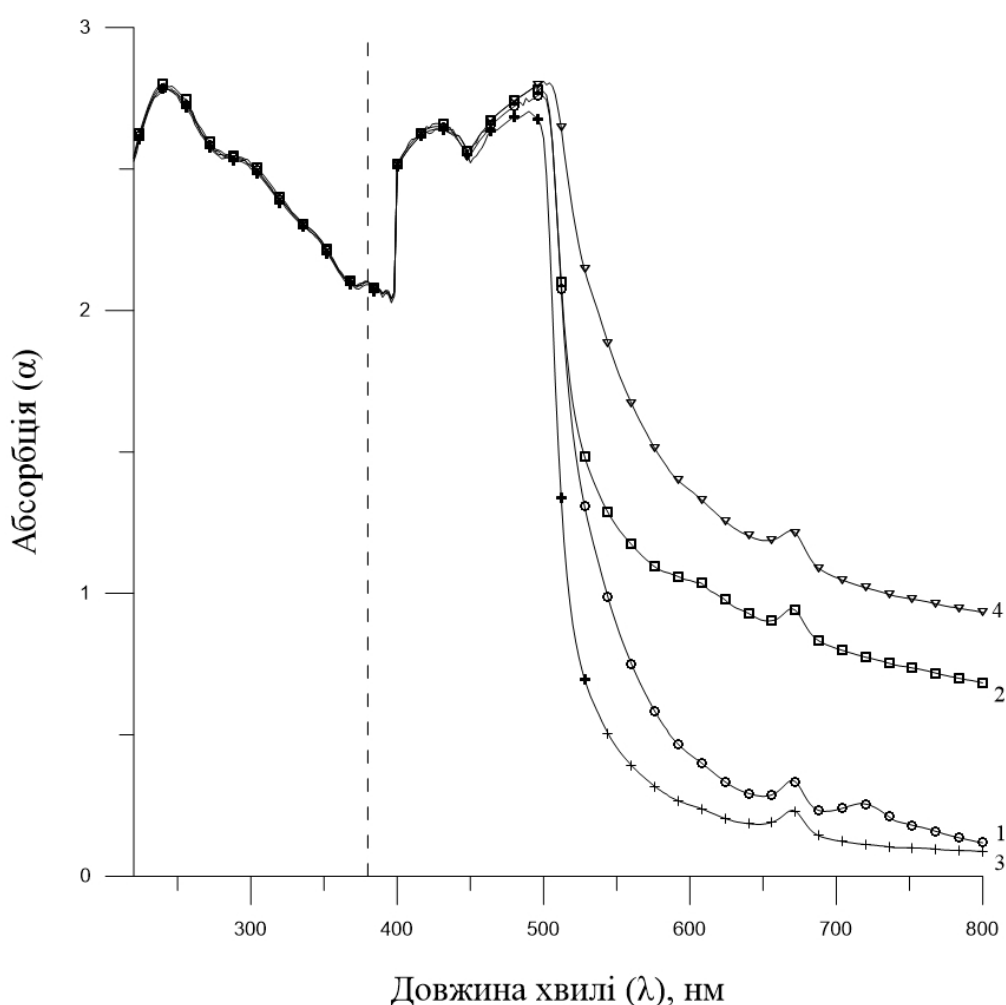


Рис.6. Нормалізований УФ-видимий спектр поглинання досліджуваних зразків соєвої олії одержують з різних фракцій подрібненого насіння (1 - суміш; 2 - 0,5 мм; 3 - 0,2 мм; 4 - 1,0 мм).

Що стосується розподілу спектрів ріпакової олії, отриманих з різних подрібнених фракцій, ми бачимо такий розподіл у ряду (рис. 5):

1,0 мм > суміш > 0,5 мм > 0,2 мм

Слід зазначити, що ця серія тісно корелює з отриманими раніше даними рефрактометричного аналізу для зразків ріпакової олії (табл. 6).

Таким чином, спектр ріпакової олії, отриманої із суміші подрібнених фракцій, близький до середнього значення (0,5 мм), оскільки початковий розмір зерна ріпаку не набагато більший за найбільшу досліджувану фракцію (1,5-2 мм), а суміш містить частинки різного розміру - як близькі до розміру зерна, так і близькі до найдрібніших частинок.

Що стосується розподілу спектрів одержаних із зразків соєвої олії (рис. 6), розподіл спектрів має наступний вигляд:

1,0 мм > 0,5 мм > суміш > 0,2 мм

У цьому випадку, очевидно, суміш подрібнених соєвих бобів містила більше дрібніших частинок, хоча загальна картина корелює з результатами, отриманими з різних зразків ріпакової олії (рис. 5).

Результати спектрального аналізу досліджуваних зразків олії представлені нижче у вигляді графіків спектрального поглинання на рис. 7 та рис. 8.

Всі зареєстровані спектри досліджуваних зразків ріпакової олії показали смуги поглинання на різних хвильових числах, зокрема: 3424 см^{-1} (відповідає обертону C = O естеру) [27], 3006 см^{-1} (валентні симетричні коливання C-H групи біля подвійних цис зв'язків, =C-H) [30,31], малоінтенсивне плече на 2964 см^{-1} (асиметричні валентні коливання аліфатичних груп CH_3 завдяки присутності алкільних залишків тригліцеридів, які наявні у великих кількостях в рослинних оліях) [27, 29], 2928 см^{-1} (асиметричні валентні коливання C-H аліфатичних груп у CH_2) [24-25], 2856 см^{-1} (симетричні валентні коливання C-H в аліфатичних групах CH_2) [27,28], 1744 см^{-1} (валентні коливання етеру карбонільної групи в тригліцеридах, C=O) [28], слабе плече в області 1712 см^{-1} (валентні коливання карбонільної групи C=O у вільної жирній кислоті) [27, 29],

1648 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ валентні коливання цис-дизаміщених зв'язків в олефінах, $\text{RHC}=\text{CHR}$) [28, 30], 1464 і 1448 cm^{-1} (деформаційні коливання $\text{C}-\text{H}$ в CH_2 та CH_3 аліфатичних групах) [29], 1416 cm^{-1} (деформаційні коливання $\text{C}-\text{H}$ цис-дизаміщених олефінах) [28-29], плече малоінтенсивне в області 1396 cm^{-1} (деформаційні площинні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$ цис-олефінових групах) [28-30], 1376 cm^{-1} (деформаційні симетричні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$ в CH_2 ланцюгу) [28], 1232, 1160, 1120 та 1096 cm^{-1} (валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ групи в естерному угрупованні) [27], 960 cm^{-1} (деформаційні позаплощинні коливання транс зв'язків $-\text{HC}=\text{CH}-$ в дизаміщених олефінах) [27], 880 cm^{-1} (деформаційні позаплощинні коливання цис зв'язків $-\text{HC}=\text{CH}-$ в дизаміщених олефінах) [28] та 720 cm^{-1} (деформаційні маятникові коливання CH_2 груп та позаплощинні деформаційні цис коливання $-\text{HC}=\text{CH}-$ груп в дизаміщених олефінах) [28-29].

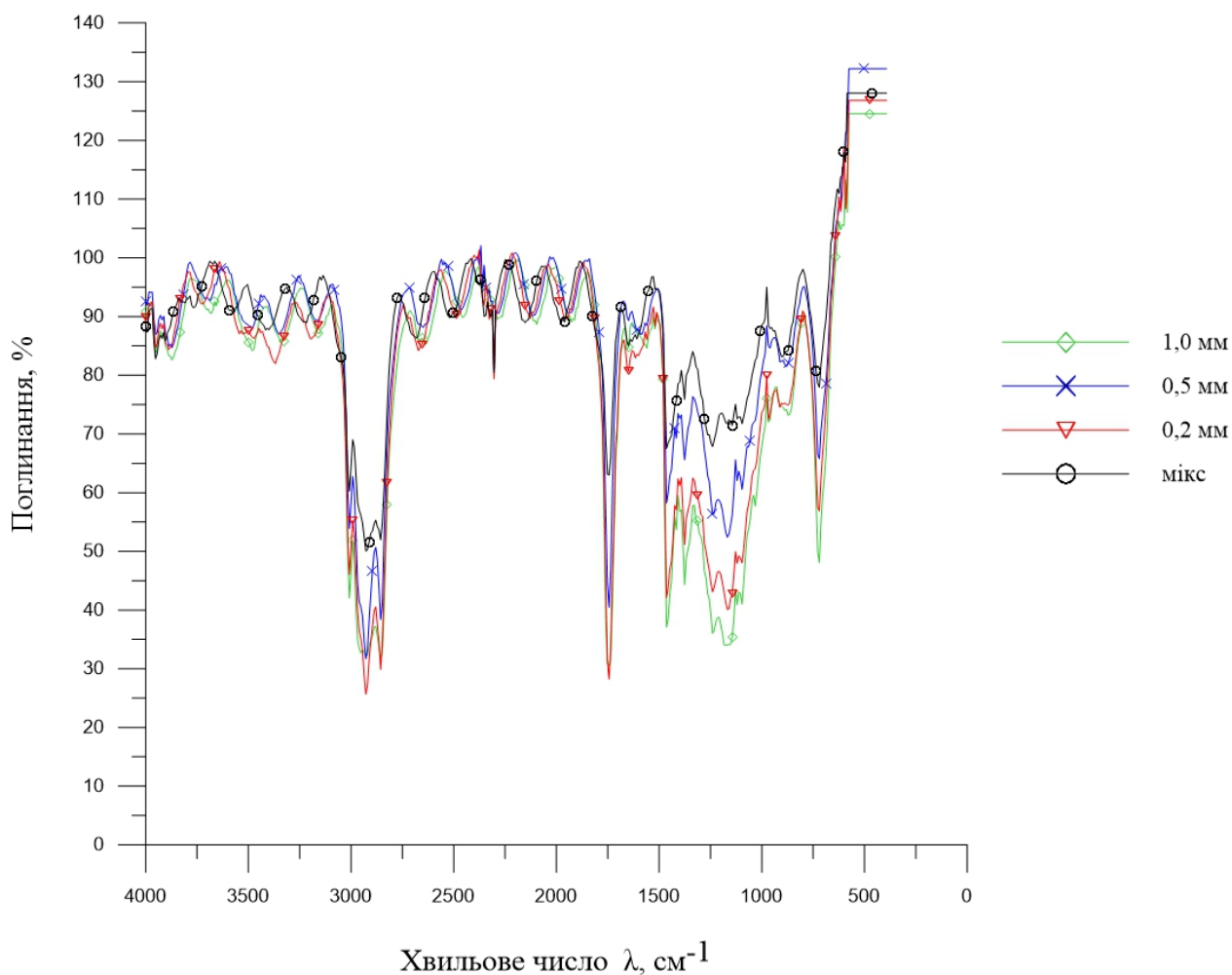


Рис.7. ІЧ спектри зразків олії ріпака, одержаної із сировини різного ступеня подрібнення.

В ІЧ-спектрах зразків екстрагованої олії сої та ріпаку слабо проявляються смуги поглинання амінокислот білку, зокрема амід I і амід II (1650 і 1540 см^{-1}), в спектрах сої вони більшої інтенсивності.

Попередньо проведений аналіз зразків соєвої олії методом рефрактометрії та ультрафіолетової спектроскопії показав присутність відмінностей у видимій області спектру (380 - 750 нм), але водночас в ультрафіолетовій області (220 - 380 нм) зміни не були зафіксовані.

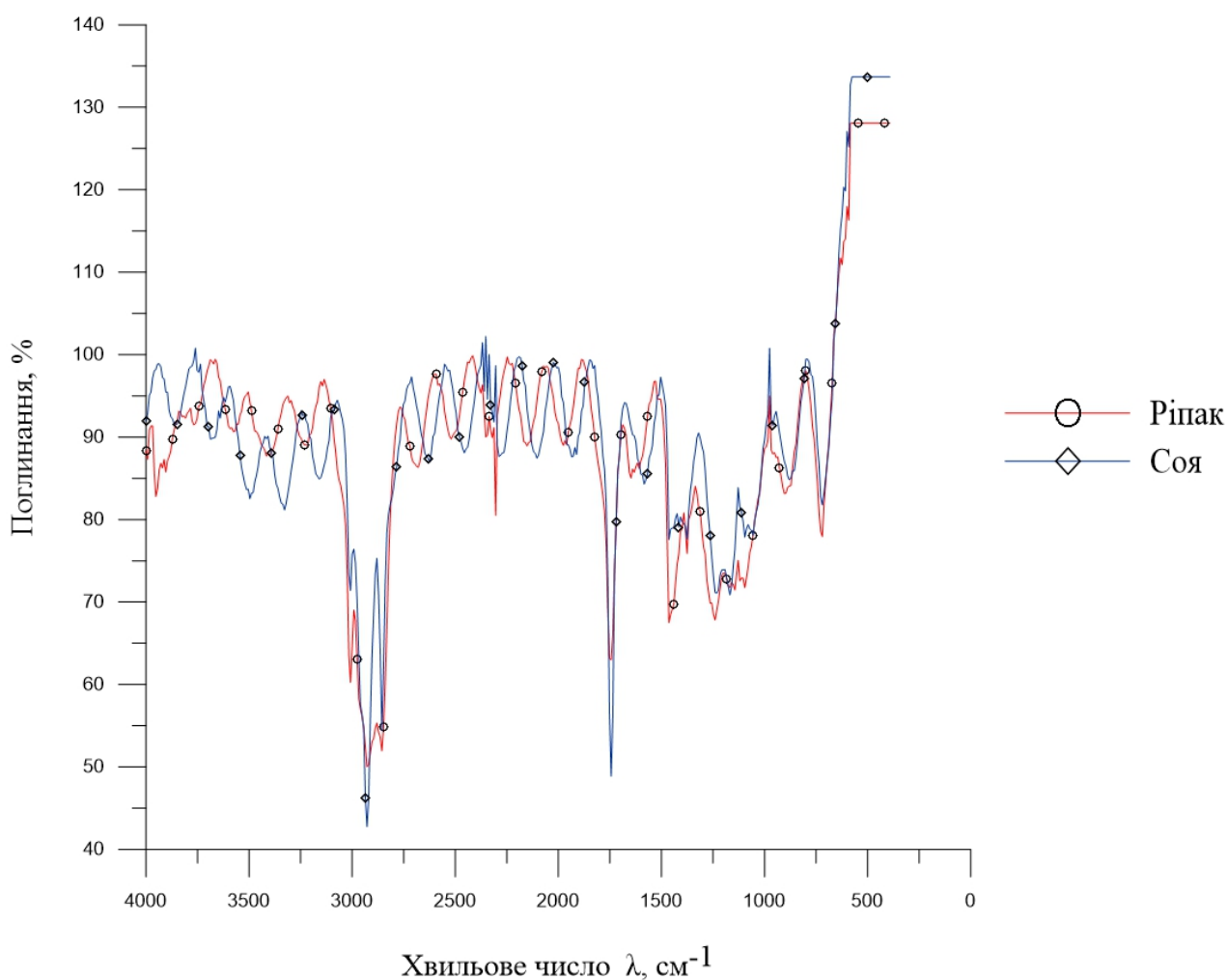


Рис.8. ІЧ спектри зразків олії ріпака та сої, одержаних із суміші подрібнених зернових фракцій.

Спектри ріпаку і сої в цілому співпадають, лише в місцях поглинання ненасичених зав'язків (3008 та 1412 см^{-1}) смуги поглинання ріпаку мають більшу інтенсивність (рис. 2). Це підтверджує попередні дослідження, що

наявні відмінності є в наявності ненасичених сполук, які і поглинають у видимій частині спектру.

Отримані спектри свідчать про те, що екстрагування призводить до вилучення з вихідної сировини в основному лише тригліцеридів та продуктів їх розкладу.

Білок екстрагується лише у незначних кількостях.

Одержані ІЧ-спектри показали присутність алкільних залишків тригліцеридів (основних компонентів рослинних олій), про що свідчать піки зі значенням хвильового числа близьким до 2900 см^{-1} . Проте також спостерігається незначні відмінності поглинання для груп C=O (1700 см^{-1}) та C-O (1200 см^{-1}). Це може означати, що в досліджуваних зразках міститься різна кількість сполук з вказаними функціональними групами. Також можна припустити, що відбувається незначне окиснення певних функціональних груп до C=O (1700 см^{-1}) та C-O . Проте істинної причини розбіжності цих значень важко визначити достовірно із отриманих даних спектрографії. З отриманих результатів зразків олій ріпака та сої, що одержані із суміші подрібнених зернових фракцій можна зробити висновок, що подрібнення сировини впливає на склад вилученої олії, адже окрім присутніх основних функціональних груп, присутні чимало відмінностей у значеннях параметра поглинання для визначених груп та в наявності додаткових функціональних груп. Відмінності у складі олій були також попередньо зафіксовані при ультрафіолетовій спектроскопії у видимій області спектру.

В ІЧ-спектрах зразків екстрагованої олії сої та ріпаку слабо проявляється смуга поглинання амінокислот білку, зокрема амід I і амід II (1650 і 1540 см^{-1}).

Попередньо наведені результати зразків соєвої олії методом рефрактометрії та ультрафіолетової спектроскопії показав присутність відмінностей у видимій області спектру ($380\text{-}750\text{ нм}$), але водночас в ультрафіолетовій області ($220\text{-}380\text{ нм}$) зміни не були зафіксовані.

Отримані спектри свідчать про те, що екстрагування призводить до вилучення з вихідної сировини в основному лише тригліцеридів та продуктів їх розкладу.

Білок екстрагується лише у незначних кількостях.

Висновки

В результаті досліджень було встановлено найефективніший екстрагент, який характеризується низькою температурою кипіння, що важливо для порівняно невисоких енерговитрат на нагрівання – хлористий метилен.

Вивчена залежність ефективності екстрагування від умов проведення та встановлено вплив таких параметрів як розмір частинок зерна на кінцевий вихід цільового компонента.

Таким чином, аналіз результатів досліджень процесу екстрагування олії із різних фракцій подрібненої сировини вказує на те, що одним із найвпливовіших факторів інтенсифікації екстракції є ступінь подрібнення, метою якого є руйнування бар'єрів проникнення компонента. У випадку використання хлористого метилена, екстрагування олії з подрібненої суміші є економічно доцільним, вихід олії досягає середнього значення між дослідженими сепарованими фракціями на рівні середнього еквівалентного розміру частинок 0,5 мм, у промислових умовах це забезпечить зменшення енергетичних затрат на подрібнення сировини до менших фракцій, що не сприяє достатньому збільшенню ефективності екстрагування для значного збільшення енергозатрат на подрібнення сировини до менших розмірів. При використанні етилового спирту, як екстрагента, така залежність не спостерігається однозначно, що цілком пов'язане із природою самого розчинника та його дифузійними властивостями у відношенні до досліджуваних зразків.

Також помітна значна відмінність у результативності екстрагування між використаними розчинниками – хлористого метилена, етанолу, ізопропілового та пропілового спиртів. Така різниця вочевидь спричинена значеннями параметрів діелектричної проникливості розчинників, і для встановлення цих залежностей необхідно проводити детальніші дослідження.

Необхідно відмітити також, що використання хлористого метилена не тільки збільшує вихід продукту, а й суттєво зменшує витрати на енергію, оскільки процес відбувається за температури кипіння розчинника.

Визначено хімічні константи олії – йодне число, кислотне число, естерне число, число омилення, показник заломлення, які дають можливість оцінити якість та, відповідно, можливість використання в хімічній та інших галузях промисловості. Визначено максимальний вихід олії досліджуваних зразків та густину олії. Отримані параметри були порівняні із даними чинного ДСТУ. Поглиблений аналіз оптичних властивостей за допомогою рефрактометрії, УФ-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії показав незначні відхилення у складі олій.

Таким чином, можна зробити висновок, що подрібнення рослинної сировини - у цьому випадку ріпаку та сої - впливає на якісний склад отриманої рослинної олії, зокрема на сполуки, виявлені у видимій області спектра (380-750 нм). Оскільки в ультрафіолетовій області майже не спостерігається змін (220-380 нм), це може свідчити про те, що основні компоненти рослинних олій - вищі ненасичені жирні кислоти та їх сполуки - витягуються практично в однаковому обсязі, незалежно від способу помелу. Схожі відмінності були зафіксовані при ІЧ-спектроскопічному аналізі - присутність основних компонентів рослинних олій - алкільних залишків тригліцеридів, а також спостерігається незначні відмінності поглинання для груп $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}$, що може свідчити про наявність в досліджуваних зразках міститься різна кількість сполук з вказаними функціональними групами. Також згідно результатів, можна припустити, що відбувається незначне окиснення певних функціональних груп до $\text{C}=\text{O}$ та $\text{C}-\text{O}$.

Пояснення природи походження зміни якісного складу, очевидно, стосується механізму вилучення в системі «тверде тіло – рідина» та різного ступеня проникнення розчинника та його розчинності у вмісті сировини. Питання про те, наскільки суттєві відмінності у складі отриманих масел вимагають додаткових ретельних досліджень — доцільно провести дослідження додаткового очищення отриманих олій і порівняти якісні характеристики отриманих продуктів очищення для порівняння змін функціональних груп отриманих зразків олії при подальших етапах переробки.

Список використаної літератури

- [1]. Чучуй, В.П., Уминський, С.М., Інютін, С.В. (2015). Альтернативні джерела енергії: *Навч. посібн. для студ. вищ. учб. закл. Одеськ. держ. аграрн. ун-т.*, 495.
- [2]. Антонов, В.М. (2018). Альтернативна енергетика в Україні: комп'ютерні акме-еколого-економічні енергетичні комплекси. *Монографія. Київ: Agrar Media Group*, 260.
- [3]. Роженко, В., Марченко, В., Балабуха, С., Роженко, І. Технології виробництва біодизеля. Веб-ресурс: <http://agro-business.com.ua/agro/mekhanizatsiia-apk/item/885-tekhnolohii-vyrobnytstva-biodyzelia.html>. Дата публікації: 20 жовтня 2011 р.
- [4]. Юрчук, Н.П. (2011). Перспективи виробництва та переробки на біопаливо ріпаку в Україні. *Збірник наукових праць ВНАУ. Серія: Економічні науки №1 (48)*, 59-64.
- [5]. Ковальчук, С.Я. (2010). Розвиток мотиваційних механізмів виробництва біологічних видів палива. *Збірник наукових праць Вінницького державного аграрного університету*, 42(1), 125-130.
- [6]. Harish, N., Anil Kumar, K., D. Srinivas & Sivala Kumar. (2017). Review on Oil Extraction Techniques. *International Journal of Agricultural Science and Research (IJASR)*, 567-576
- [7]. Semenyshyn, Ye., Atamanyuk, A., Rymar, T. et al. (2020). Mass transfer in the solid-liquid system: mechanism and kinetics of the extraction. *Chemistry and Chemical Technology*, 14 (1), 121-128.
- [8]. Семенишин, Є.М., Стадник, Р.В. (2011). Механізм та кінетика екстрагування олії з амаранту в умовах нерухомого шару. *Вісник Нац. техн. університету ХПІ*, (58), 51 – 55.
- [9]. Семенишин, Є.М., Стадник, Р.В., Троцький, В.І., Федорчук-Мороз, В.І. (2011). Вплив дисперсності насіння амаранту на механізм екстрагування олії. *Наук. Пр. Одес. Нац. акад. харчових технологій*, 39(2), 159-163.

- [10]. Сиротюк, С.В. (2000). Механізація переробки та зберігання продукції рослинництва: *Курс лекцій - 2-е вид. - Львів: ЛДАУ, 249.*
- [11]. Семенишин, Е.М., Троцкий, В.И., Боднар, П.Н. (1993). Экстракционное извлечение целевых компонентов из растительного и минерального сырья. *Журн. приклад. хим.*, 10(66), 2311–2314.
- [12]. Семенишин, Е.М., Троцкий, В.И., Федорчук-Мороз, В.И. (2003). Кінетика екстрагування олії з насіння щиряці загнутої. *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*, 488, 200–205.
- [13]. Аксельруд, Г.А., Лысянский, В.М. (1974). Экстрагирование (система твердое тело – жидкость). *Л.: Химия, 256.*
- [14]. Gunstone, F. (2002). *Vegetable Oils in Food Technology*. Oxford: Blackwell Pub.
- [15]. Глуханюк, А. Р. , Кузьмінчук, Т. А. , Чижович, Р. А. , Семенишин, Е. М. , Іващук, О. С. (2020). Дослідження впливу ступеня подрібнення та природи полярних розчинників на ефективність вилучення олії з рослинної сировини екстракційним методом. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 3(1), 161-168.
- [16]. Семенишин, Е.М., Іващук, О.С., Римар, Т.І. (2018). Дослідження кінетики екстрагування олії з рослинної сировини органічними розчинниками. *Вісник НУ „Львівська політехніка”*. *Хімія, технологія речовин та їх застосування*, 886, 177-184.
- [17]. Ананьева, А.Р. (1986). *Государственная фармакопея СССР*, 11 издание, выпуск 1, Медицина, Москва, 191.
- [18]. Сорокин, М.Ф., Лялюшко, К.А. (1985). Практикум по синтетическим полимера для лаков. *Высшая школа*, 180.
- [19]. Кичигин, В.П. (1976). Технология и технохимический контроль производства растительных масел. *Пищевая промышленность*, 323.
- [20]. Иоффе, Б.В. (1974). Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, Ленингр., 174.

- [21]. О'Брайн. (2007). Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение. *Спб.: Профессия*, 752 .
- [22]. Rowe, R.C., Shesky, P.J., Owen, S.C. (2006). *Handbook of Pharmaceutical*, London–Chicago, 683.
- [23]. Franca, A.S., Nollet, L.M.L. (2018). *Spectroscopic Methods in Food Analysis*. CRC Press, 664 .
- [24]. Казаков, Е.Д. (1973). *Зерноведение с основами растениеводства*. Москва: Колос
- [25]. Skakovskiy, Ye.D., Tychinskaya, L.Yu., Lamotkin, S.A., Shpak, S.I., Kulakova, A.N. (2006), “Application of NMR spectroscopy for the analysis of oils”, *Struktura i dinamika molekuliarnykh sistem*, collected articles. *Yalchik*, 228-231.
- [26]. Крюк, Т.В., Транковська, Р.С. (2014). Сучасні методи експертизи харчових олій. *Науковий вісник ЛНУВМБТ імені С.З. Гжицького Том 16 № 3 (60) Частина 3*, УДК 665.3:543.54
- [27]. Jović, O., Smolić, T., Jurišić, Z., Meić, Z., Hrenara, T. (2013). Chemometric analysis of croatian extra virgin olive oils from central Dalmatia region. *Croat. Chem. Acta*, 86, 335–344.
- [28]. Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., Tegou, E. (2006). Applications of Fourier transform - infrared spectroscopy to edible oils. *Anal. Chim. Acta*, 573-574, 459-465.
- [29]. Moharam, M.A., Abbas, L.M. (2010). A study on the effect of microwave heating on the properties of edible oils using FTIR spectroscopy. *Afr. J. Microbiol. Res.*, 4, 1921-1927.
- [30]. Guillen, M.D., Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.*, 77, 503-510.

Анотація

У роботі наведено результати експериментальних досліджень процесу екстракції рослинної олії із сої та ріпаку у стаціонарному шарі в апараті Сокслета. Як екстрагенти були використані полярні розчинники: хлористий метилен, етанол, ізопропіловий та пропіловий спирти. Досліджено вплив ступеня подрібнення частинок рослинної сировини на вихід екстрагованої олії. Встановлено вплив розчинників на ефективність процесу. Результати кількісного аналізу представлено у вигляді графічних залежностей з наявністю основних параметрів процесу. Наведено графічні залежності зміни концентрації олії в об'ємі розчинника зі збільшенням тривалості процесу та виходу цільового продукту від зміни розміру сепарованих фракцій. Також проведено дослідження зміни якісного складу рослинних олій сої та ріпаку із зміною ступеня подрібнення сировини, отриманих екстракційним вилученням з використанням хлористого метилену як розчинника. Проведено ряд дослідів на визначення оптичних властивостей олії методами рефрактометрії, УФ-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. Представлено результати аналізу та отримані спектри поглинання для різних зразків олій. Також було визначено значення основних хімічних констант для рослинних олій та порівняно отримані дані з чинними ДСТУ для нерафінованих олій.