

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Потапов А.С., Зуйкова С.А.

Методом газовой хроматографии – масс-спектрометрии был исследован химический состав отхода производства – шлама растительного масла. Было установлено, что шлам методом экстракции органическими растворителями может быть разделен на две фракции, одна из которых содержит триглицериды жирных кислот, а другая – сами жирные кислоты. Даются предложения по возможным способам переработки отхода в товарные продукты.

Ключевые слова: растительное масло, триглицериды, жирные кислоты, хромато-масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

В процессе получения масла подсолнечника методом отжима образуется значительное количество отхода – так называемого шлама, который в настоящее время не подвергается переработке и направляется на сжигание.

Целью данной работы было исследование химического состава шлама и выработка предложений по его переработке в товарную продукцию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образец шлама представляет собой вязкую неоднородную массу темно-серого цвета, при стоянии отделяется слой растительного масла. Из пробы объемом около 1000 мл этим способом было отделено около 150 мл масла. Оставшаяся часть, для которой уже не наблюдалось дальнейшего расслаивания, подвергалась анализу качественного и количественного состава.

Исследование растворимости в воде и органических растворителях (гексане, диметилсульфоксиде, хлороформе, диметилформамиде, ацетонитриле, ацетоне, бензоле, уксусной кислоте) показало, что образец полностью не растворяется ни в одном из указанных растворителей. Наибольшая растворимость наблюдалась в гексане и диметилсульфоксиде.

Поскольку образец полностью нерастворим ни в одном из доступных растворителей, провести его анализ как единого целого не представляется возможным. В связи с этим, в соответствии с общепринятой практикой, было проведено разделение образца на фракции в зависимости от растворимости в различных растворителях. Для фракционирования были выбраны два растворителя с су-

щественно различной полярностью – неполярный гексан и полярный хлороформ. Различие в полярности растворителей позволяет селективно выделять из смеси вещества различной природы.

Полученный после экстракции осадок нерастворим ни в одном из растворителей, представляет собой размолотое семя подсолнечника, также содержит отдельные неразмолотые семена.

Упаривание экстрактов дало две фракции – малополярную (растворимую в гексане) и полярную (растворимую в хлороформе). Состав образца по фракциям приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав образца шлама по фракциям

Фракция	Масса, г	Доля, %
Гексановый экстракт	0,936	59,0
Хлороформенный экстракт	0,157	9,9
Нерастворимый остаток	0,491	31,1

Далее фракции подвергались анализу по отдельности.

Фракция, растворимая в гексане, представляет собой желтую жидкость с запахом подсолнечного масла, при стоянии образуется небольшое количество осадка. По кислотному числу, определенному по ГОСТ Р 52110-2003 «Масла растительные. Методы определения кислотного числа» (3,0 мг КОН/г) соответствует нерафинированному подсолнечному маслу.

Фракция, растворимая в хлороформе, представляет собой твердое вещество светло-серого цвета. Нерастворимость этой фракции в гексане и растворимость в полярном хлороформе указывает на наличие в ней полярных веществ, в частности – жирных карбоновых кислот.

Для выполнения качественного и количественного анализа состава фракций был использован метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ/МС).

Летучесть самих фракций оказалась недостаточной для проведения разделения методом газовой хроматографии, поэтому соединения, входящие в состав фракций предварительно перевели в летучие метиловые эфиры, в соответствии с принятой методикой хроматографического анализа растительных масел.

По данным ГХ/МС, образец смеси метиловых эфиров, полученный из гексанового

экстракта, содержит эфиры предельных и непредельных жирных кислот (таблица 2). Учитывая низкое кислотное число гексанового экстракта, следует сделать вывод, что эти кислоты содержатся в виде триглицеридов и гексановый экстракт представляет собой подсолнечное масло.

По данным ГХ/МС, образец смеси метиловых эфиров, полученный из хлороформенного экстракта, содержит эфиры предельных и непредельных жирных кислот (таблица 3), а сам образец, таким образом, представлял смесь самих жирных кислот.

Таблица 2 – Жирнокислотный состав триглицеридов гексанового экстракта

№ п/п	Время удерживания, мин	Кислота	Условное обозначение	Мольная доля, %	Массовая доля триглицерида, %
1	17,191	пальмитиновая	C16:0	7,78	6,85
2	18,813	линолевая	C18:2	54,78	55,06
3	18,878	олеиновая	C18:1	29,42	29,76
4	19,097	стеариновая	C18:0	6,94	7,07
5	22,424	бегеновая	C22:0	1,09	1,26

Таблица 3 – Качественный и количественный состав хлороформенного экстракта

№ п/п	Время удерживания, мин	Кислота	Условное обозначение	Мольная доля, %	Массовая доля, %
1	17,188	пальмитиновая	C16:0	6,57	5,76
2	18,765	линолевая	C18:2	61,31	61,68
3	18,836	олеиновая	C18:1	27,72	28,08
4	19,080	стеариновая	C18:0	4,40	4,49

Таблица 4 – Качественный и количественный состав шлама

Компонент	Массовая доля, %
Триглицерид пальмитиновой кислоты	4,04
Триглицерид линолевой кислоты	32,48
Триглицерид олеиновой кислоты	17,56
Триглицерид стеариновой кислоты	4,17
Триглицерид бегеновой кислоты	0,74
Пальмитиновая кислота	0,57 / 3,36
Линолевая кислота	6,11 / 36,0
Олеиновая кислота	2,78 / 16,4
Стеариновая кислота	0,44 / 2,60

Примечание: Второй набор значений для кислот получен исключением доли растительного масла из общего состава шлама.

Исходя из относительных количеств фракций в составе шлама и состава каждой из фракций были рассчитаны массовые доли триглицеридов и жирных кислот (таблица 4).

Как видно из данных по фракционному составу шлама (таблица 1), большую его часть (59 %, масс.) составляет растительное масло, которое достаточно легко может быть

извлечено экстракцией петролейным эфиром с использованием типового оборудования для экстракционного получения растительных масел.

Остаток после экстракции следует направлять на повторную экстракцию хлороформом для извлечения жирных кислот.

Среди жирных кислот в составе шлама преобладает линолевая кислота (6,1 % от общей массы, 61,7 % от хлороформенного экстракта), находящую применение для производства красок и лаков, а также косметических средств [1]. Кроме того, линолевая кислота используется в качестве сырья для получения сопряженной линолевой кислоты (смеси ее изомеров с сопряженными двойными связями), находящей применение в качестве биологически активной пищевой добавки, контролирующей вес [2]. Имеются также данные по замедлению роста раковых опухолей при приеме сопряженной линолевой кислоты [3, 4], а также об антиоксидантных свойствах [5].

Для отделения непредельных кислот от предельных в смеси рекомендуется использовать метод, основанный на образовании

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

комплексов предельных кислот с мочевиной [6]. В процессе кристаллизации смеси кислот из раствора мочевины в воде или спирте предельные кислоты образуют кристаллы с мочевиной, а непредельные остаются в растворе. Линолевая кислота, преобладающая в смеси непредельных, далее подвергается изомеризации в сопряженную кислоту под действием щелочи, что является достаточно дешевым способом. Эта технология реализована в Китае для производства сопряженной линолевой кислоты из соевого масла [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экстракции

Навеску шлама массой 1,584 г помещали в круглодонную колбу, добавляли 100 мл гексана, смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа, полученную взвесь центрифугировали в течение 5 минут при скорости вращения ротора центрифуги 3000 об/мин. Гексановый экстракт отделяли, а осадок подвергали экстракции хлороформом – в круглодонной колбе добавляли 100 мл хлороформа, кипятили с обратным холодильником в течение 1 часа, осадок отделяли центрифугированием.

Методика получения метиловых эфиров

Получение метиловых эфиров из фракций выполняли в соответствии с ГОСТ 30418-96 «Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава».

Пробу фракции массой около 20-30 мг помещали в стакан, добавляли 2 мл гексана и 1 мл раствора метилата натрия в метаноле (получали растворением металлического натрия в метиловом спирте), двухфазную смесь перемешивали 30 минут, из верхнего (гексанового) слоя отбирали пробу на ГС/МС – анализ.

Методика хромато-масс-спектрометрического анализа

Анализ выполняли на газовом хроматографе Agilent 7890/5975с с масс-спектрометром электронного удара в качестве детектора. Хроматограф оснащен капилляр-

ной колонкой Agilent J&W GC Column HP-5MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.250 мм, толщина пленки 0,25 мкм.

Регистрацию масс-спектров начинали через 4 минуты после начала разделения, интервал масс ионов от 33 до 400 ед.

Температура испарителя 325 °С, ввода пробы – 250 °С, температура колонки изменялась от 230 до 270 °С.

Идентификацию соединений проводили сравнением масс-спектров с библиотекой Национального института стандартов США (NIST 08), поставляемую с прибором. Во всех случаях совпадение экспериментального масс-спектра с библиотечным составляло 98-99 %.

Количественный состав рассчитывали по площадям хроматографических пиков, хроматограмму строили по полному ионному току масс-спектрометрического детектора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aydin, R.; Turk, J. Conjugated linoleic acid: chemical structure, sources and biological properties // *Vet. Anim. Sci.* 2005, 29, 189–195.
2. Bhattacharya, A.; Banu, J.; Rahman, M.; Causey, J.; Fernandes, G. Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease // *J. Nutr. Biochem.* 2006, 17, 789–810.
3. Miller, A.; Stanton, C.; Murphy, J.; Devery, R. Conjugated linoleic acid (CLA)-enriched milk fat inhibits growth and modulates CLA-responsive biomarkers in MCF-7 and SW480 human cancer cell lines // *Br. J. Nutr.* 2003, 90, 877–855.
4. Chujo, H.; Yamasaki, M.; Nou, S.; Koyanagi, N.; Tachibana, H.; Yamada, K. Effect of conjugated linoleic acid isomers on growth factor-induced proliferation of human breast cancer cells // *Cancer Lett.* 2003, 202, 81–87.
5. Yu Liangli Free Radical Scavenging Properties of Conjugated Linoleic Acids // *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 3452-3456.
6. H.A. Newey, E.C. Shokal, A.C. Mueller, T.F. Bradley, L.C. Fetterly Segregation of Fatty Acids and Their Derivatives by Extractive Crystallization with Urea // *Ind. Eng. Chem.* 1950. Vol. 42. 2538-2541.
7. T.S.YANG, Tai-Ti Liu Optimization of Production of Conjugated Linoleic Acid from Soybean Oil // *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 5079-5084.