

**В.В. Олішевський**, канд. техн. наук,

**А.І. Маринін**, канд. техн. наук,

**Т.Т. Носенко**, канд. біол. наук,

**В.Г. Дроков**, канд. хім. наук,

**С.В. Ткаченко**, асп.

*Національний університет харчових технологій*

## **ВИДАЛЕННЯ СУПУТНИХ РЕЧОВИН ІЗ РОСЛИННИХ ОЛІЙ З ВИКОРИСТАННЯМ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ**

Запропоновано спосіб ефективного видалення фосфатидів із рослинної олії з використанням наночастинок оксиду алюмінію отриманих за допомогою хімічного та фізичного способу. Встановлено, що використання для обробки олії наночастинок оксиду алюмінію отриманих хімічним способом, призводить до 100 % вилучення фосфатидів за всіх досліджуваних концентрацій препарату. На основі порівняння отриманих результатів показано переваги даного способу над традиційними методами, що використовуються для очищення рослинної олії.

**Ключові слова:** наночастинок оксиду алюмінію, zeta-потенціал, фосфатиди, рослинна олія, адсорбенти.

*A way to effectively remove phosphatides from vegetable oil using aluminum oxide nanoparticles obtained by chemical and physical methods.*

*Found that the use of oil for processing aluminum oxide nanoparticles obtained by chemical means, leads to a complete withdrawal phosphatides for all investigated concentrations of the preparations. Based on comparison of the results shows the advantages of this method over traditional methods used to clean vegetable oil.*

**Key words:** *nanoparticles of aluminum oxide, zeta-potential, phosphatides, vegetable oil, adsorbents.*

Нині перед олієжировою галуззю, як і харчовою індустрією в цілому, поставлене завдання оптимізації, інтенсифікації, удосконалення й навіть заміни деяких способів обробки продуктів і напівпродуктів за умови забезпечення їх безпечності та збереження біологічної цінності.

Вміст супутніх речовин, в тому числі і фосфатидів, в нерафінованих рослинних оліях коливається в значних межах в залежності від виду, а також від способу та режиму отримання олії [1].

Високий вміст фосфатидів в рослинних оліях забезпечує їх високу біологічну цінність [2]. Проте забезпечити їх високий вміст в рафінованій олії практично неможливо, оскільки їх розчинність в олії обмежена і вони самовільно вилучаються із неї під час рафінації [1 – 2].

В зв'язку з цим ефективність очищення рослинних олій від супутніх речовин залишається одним з найбільш актуальних завдань в олієжировій галузі. За вимогами сучасних стандартів рафіновані олії не повинні містити фосфатидів, вміст вільних жирних кислот повинен відповідати значенням, що не перевершують 0,4 мг КОН/г, вміст забарвлюючих речовин повинен відповідати значенням колірного числа не вищим 10 – 20 мг  $I_2$ /100 см<sup>3</sup>.

Найбільш розповсюдженим методом вилучення фосфатидів із рослинних олій є гідратація, суть якої полягає в обробці олії водою, або розчинами кислот. В промисловій практиці використовують різні режими, які різняться між собою кількістю гідратуючого агента, його природі тощо [2].

© В.В. Олішевський, А.І. Маринін, Т.Т. Носенко, В.Г. Дроков, С.В. Ткаченко, 2012

Крім того фосфатиди та інші супутні речовини вилучають із рослинних олій за допомогою адсорбентів. В існуючих технологіях для очищення олій та жирів в якості адсорбентів використовуються відбільні глини, які містять в своєму складі оксиди металів.

На нашу думку, розроблення й застосування у вітчизняній олієжировій галузі економічно та технологічно ефективних адсорбентів на основі останніх досягнень в галузі нанотехнологій є актуальним завданням.

Відомо, що нанорозмірні частинки мають значну питому поверхню та вільну енергію в порівнянні з монолітними матеріалами. Це пов'язано, в основному, з підвищеною кількістю атомів, що знаходяться в поверхневих шарах, які мають зв'язки, що не компенсуються, і порушену симетрію в розподілі сил, діючих на них. Властивості таких атомів, певною мірою, подібні атомним поверхневим властивостям кристалів, які обумовлені особливостями розташування на межі розділу фаз, взаємодією і рухом атомів поблизу їх граней: порушенням симетрії трансляції, меншим числом сусідніх атомів, більш сильною анізотропією і ангармонізмом коливань. В результаті спостерігається висока активність наночастинок при взаємодії з різними системами. Наприклад, прискорення процесів адсорбції, іонного і атомного обміну, контактної взаємодії із структурними елементами. Це створює передумови для ефективного впливу наночастинок на різні біологічні об'єкти та органічні системи [3].

У зв'язку з вищевикладеним в даній роботі нами була досліджена та оцінена можливість використання наночастинок оксиду алюмінію, як адсорбенту для видалення фосфатидів із рослинної олії.

В якості об'єкта дослідження використовували нерафіновану соєву олію вітчизняного виробництва.

Структура й властивості наночастинок значною мірою визначаються методом їхнього отримання. Для досліджень були використані наночастинки отримані двома найбільш розповсюдженими способами[3 – 6]:

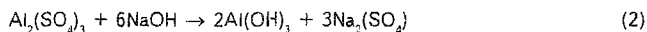
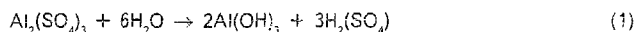
- 1) фізичний, який включає випарювання і конденсацію вихідного матеріалу або його подрібнення;
- 2) хімічний, що заключається в одержанні наночастинок методами відновлення, розкладання або синтезу вихідних матеріалів.

В роботі використовували наночастинки  $Al_2O_3$  отримані за допомогою хімічного синтезу та наночастинки  $Al_2O_3$  отримані способом об'ємного електроіскрового диспергування. Розподіл розмірів і zeta-потенціалу наночастинок, визначали за допомогою аналізатора розміру часток і zeta-потенціалу *Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd, United Kingdom)*.

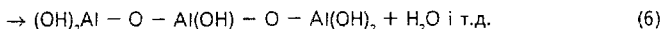
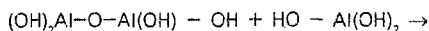
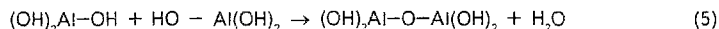
З метою уникнення «фонових шумів», при вимірюванні розмірів частинок, використовували розчин олії в петролейному ефірі в співвідношенні олія:ефір — 1 : 4.

Водний розчин наночастинок оксиду алюмінію одержували гідролізом (термогідролізом) розчинів левних солей.

Відповідно до діаграми Пурбе, алюміній у вигляді іонів існує в розчинах при  $pH < 4,25$  або при  $pH > 10,25$ . В середині цього діапазону солі за нормальних умов гідролізують з утворенням гідроокису алюмінію, що при відповідній термообробці втрачає воду й переходить в оксид алюмінію. Наприклад, для сульфату алюмінію спрощено схему гідролізу можна представити у вигляді сукупності реакцій (1-4), у присутності луку гідроліз протікає швидше (2).



Утворений в реакції (1, 2) гідроокис алюмінію схильний до полімеризації:



при цьому відбувається ріст частинок оксиду — гідроксиду алюмінію й випадання золю в осад. Для запобігання укрупнення й агломерації часток у процесі гідролізу в систему вводили стабілізатор — низькомолекулярну поліакрилову кислоту (ПАК).

В роботі нами були використані також наночастинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , одержані методом об'ємного електроіскрового диспергування, суть якого полягає в одночасному формуванні іскрових каналів внаслідок імпульсного підведення електричної енергії в контакти між металевими гранулами, шар яких занурений у рідину. В результаті іскрової ерозії частина гранул металу випаровується й, загартовуючись у рідину, утворює тонку фракцію іскроерозійних частинок [6].

Характеристика наночастинок оксиду алюмінію, що використовувались в дослідженнях наведена в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика наночастинок оксиду алюмінію

№ п/п	Нано-частинки	Розмір частинок, нм	Zeta-потенціал, мВ	Основа	Стабілізатор	Концентрація металу, мг/л	Спосіб отримання
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,944	-39,8	Вода	Поліакрилова кислота	10000	Термогідроліз
2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	371,9	+31,2	Вода	Без стабілізатора	100	Об'ємне електроіскрове диспергування

Дослідження розмірів наночастинок оксиду алюмінію одержаних за допомогою термогідролізу свідчить, що середній діаметр частинок становить 7,944 нм, а середній діаметр наночастинок оксиду алюмінію одержаних за допомогою способу об'ємного електроіскрового диспергування становить 371,9 нм (табл. 1).

Середнє значення zeta-потенціалу (табл. 1) наночастинок оксиду алюмінію одержаних за допомогою термогідролізу складає -39,8 мВ, а наночастинок оксиду алюмінію одержаних за допомогою способу об'ємного електроіскрового диспергування +31,2 мВ, що відповідно до класифікації стабільності колоїдних водних систем відповідає діапазону помірної стабільності [7].

Фізико-хімічні показники нерафінованої соєвої олії, що була об'єктом досліджень, наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники нерафінованої соєвої олії

Показник	Значення показника
Колірне число, мг $I_2$ /100 см <sup>3</sup>	40
Масова частка води та летких речовин, %	0,17
Масова частка нежирових домішок, %	0,08
Кислотне число, мг КОН/г	2,0
Пероксидне число, мМоль $1/2 \text{O}_2$ /кг	1,39
Масова частка фосфорорв'язних сполук в перерахунку на стеаролецитин, %	2,15

В даній роботі нами було досліджено вплив обробки нерафінованої соєвої олії наночастинками оксиду алюмінію на кінцевий вміст фосфатидів в соєвій олії. Обробку олії проводили за температури 60 °С протягом 30 хвилин. Масова частка наночастинок в олії становила 1 %, 2 %, 5 %. Фосфатидний осад відділяли відстоюванням протягом 2 годин. У відстояній олії визначали залишковий вмісту фосфору. За таких самих умов проводили видалення фосфатидів за допомогою гідратації водою.

Як свідчать одержані дані (рис. 1), використання для обробки олії наночастинок  $Al_2O_3$  отриманих за допомогою термогідролізу, призводить до повного вилучення фосфатидів за всіх досліджуваних концентрацій препарату. Обробка олії водою за аналогічних умов видала від 67 % до 84 % фосфатидів. Решта фосфатидів, так звані негідратуємі, залишились розчиненими в олії.

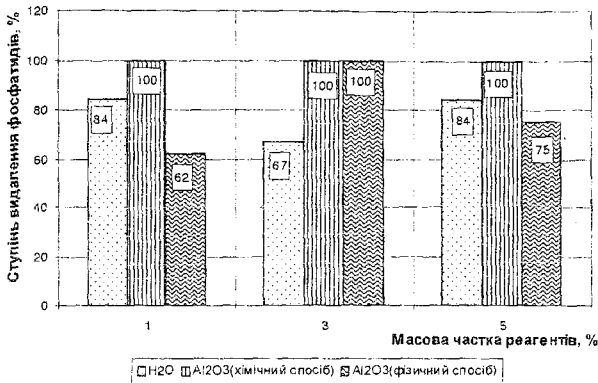


Рис. 1. Вплив масової частки реагентів на повноту видалення фосфатидів при обробці соєвої олії

В той же час використання для обробки олії наночастинок  $Al_2O_3$  отриманих способом об'ємного електроіскрового диспергування супроводжувалось повним вилученням фосфатидів лише при концентрації 3 %, а за концентрації 1 % та 5 % ступінь видалення фосфатидів становив 62 % та 75 % відповідно.

На рис. 2 наведено результати дослідження розподілу частинок соєвої олії, обробленої при різних умовах, за розмірами. Як видно із діаграми, найбільші розміри частинок характерні для початкової необробленої олії. В ній виявлені частинки з розмірами 50,92 нм. В олії, обробленій водою або наночастинами  $Al_2O_3$ , розміри виявлених частинок були суттєво менші. При цьому спостерігається залежність між розмірами частинок та ступенем видалення фосфатидів: чим вищий залишковий вміст фосфатидів, тим розміри частинок досліджуваних зразків олії більші.

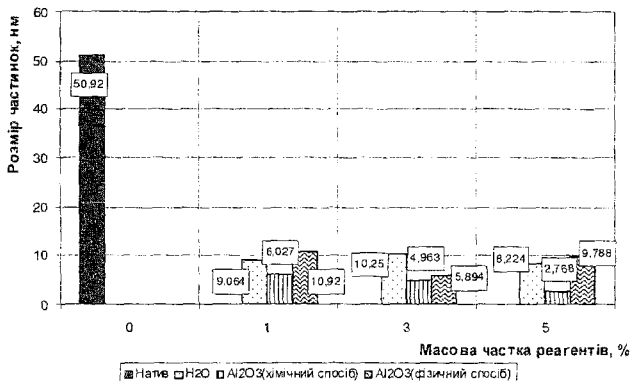


Рис. 2. Розподіл розміру частинок в соєвій олії в залежності від обробки

**Висновок.** Таким чином, одержані нами результати свідчать про ефективне видалення фосфатидів із рослинної олії за допомогою обробки олії наночастинками  $Al_2O_3$ , що, очевидно, пояснюється високою питомою поверхнею частинок таких препаратів. За одержаними нами даними використання таких реагентів дає можливість вилучити фракцію як гідратуємих, так і негідратуємих фосфатидів. Внаслідок вилучення фосфатидів в олії зменшуються розміри частинок. Можна зробити припущення, що частинки таких розмірів в олії — це фосфатиди та їх міжмолекулярні комплекси.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Азнурьян М.П.* Современная технология очистки жиров, производства маргарина и майонеза / М.П. Азнурьян, Н.А. Калашева. — М.: Сампо-Принт, 1999. — 490 с.
2. *Тищенко Є.В.* Харчові жири / Є.В. Тищенко, П.Х. Пономарьов; Київськ. нац. торг.-екон. ун-т. — К.: [б. в.], 2005. — 226 с.
3. *Шпак А.П.* Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский. — К: Академперіодика, 2001. — 588 с. — (т. 1).
4. *Помогайло А.Д.* Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд — М.: Химия, 2000. — 672 с.
5. *Новые материалы* / [Анциферов В.Н., Бездудный Ф.Ф., Белянчиков Л.Н. и др.]; под ред. Ю. С. Карабасова. — М.: МИСИС, 2002. — 735 с.
6. *Применение объемного электроискрового диспергирования для получения седиментационно устойчивых гидрозолей биологически активных металлов* / А.А. Щерба, С.М. Захарченко, К.Г. Лопатько, Е.Г. Афтандиянц // Пр. Ін-ту електродинаміки НАН України: Зб. наук. пр. — К.: ІЕД НАНУ. — 2009. — № 22. — С. 74 — 79.
7. *Zeta Potential of Colloids in Water and Waste Water: ASTM Standard D 4187-82.* — American Society for Testing and Materials, 1985.

*Одержана редколегією 18.01.2012 р.*