

*ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ  
НА СТЕПЕНЬ ВЫВЕДЕНИЯ ВОСКОВЫХ ВЕЩЕСТВ  
ИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ*

**В.И. МАРТОВЩУК, Е.В. МАРТОВЩУК, А.П. ГЮЛУШАНЯН, А.А. ЛОБАНОВ,  
Е.А. ВЕРБИЦКАЯ, А.С. АБЕД**

*Кубанский государственный технологический университет,  
350072, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Московская, 2;  
электронная почта: lobanov-alex2003@mail.ru*

Растительные масла, в том числе, подсолнечные, характеризуются присутствием в них высокоплавких восковых веществ, количество которых зависит от сорта масличных семян и технологии извлечения масла. Присутствие восковых веществ, имеющих широкий диапазон температур плавления, не позволяет получать прозрачные с хорошим товарным видом растительные масла и усложняет отдельные технологические процессы их переработки. Учитывая это, современный комплекс рафинации растительных масел дополнен узлом «винтеризации» (вымораживания), осуществляемым различными приемами, позволяющими путем низкотемпературной обработки достаточно полно вывести восковые вещества. Однако, все используемые методы имеют ряд недостатков, проявляющихся в образовании значительных отходов, высоких энергетических затратах, сложности технических решений. Всё это определяет новый подход к совершенствованию выведения восковых веществ из растительных масел. В разработанном комплексе рафинации подсолнечных масел показана возможность использования универсального реагента – молочной кислоты, обеспечивающего высокий эффект удаления высокоплавких восковых веществ при более мягких режимах (температуре, общей продолжительности и трудоемкости процесса).

**Ключевые слова:** восковые вещества, вымораживание, молочная кислота, затравка, дестабилизация, кинетика кристаллизации.

В настоящее время решение вопросов рафинации растительных масел требует применения модуля вымораживания или «винтеризации», что обеспечивает повышение качества рафинированных масел за счет исключения такого порока, как помутнение, а в комплексе физической рафинации способствует повышению эффективности основной стадии – дезодорации, совмещенной с удалением свободных жирных кислот [1]. Традиционные классические технологии вымораживания основаны на медленном охлаждении масла до температуры от 8 °С до 12 °С с последующей длительной выдержкой его при низкой температуре и трудоемким отделением образовавшегося воскового осадка фильтрованием [1].

Для интенсификации процесса вымораживания в настоящее время применяются затравочные материалы в виде модифицированных минеральных или растительных сорбентов, которые обеспечивают ускоренное образование центров кристаллизации при температуре  $10 \pm 2$  °С, а для улучшения процесса отделения восковых веществ используют вспомогательные фильтровальные порошки [1, 2].

Однако, сорбенты, используемые в масложировой промышленности, активируют протекание в масле реакций окисления по двойным связям, инициируя свободно радикальное окисление, а также вызывают протекание реакций полимеризации, позиционной и геометрической изомеризации. Кроме того, сорбенты характеризуются определенной маслосемкостью, способствующей увеличению потерь масла на этой стадии рафинации [2, 4, 5].

Установленное нами ранее снижение содержания восковых веществ при гидратации подсолнечного масла раствором молочной кислоты можно объяснить наличием комплексов негидратируемых фосфолипидов с молекулами восковых веществ, которые частично выводятся в процессе обработки [3].

Для разработки технологии выведения восковых веществ из гидратированных подсолнечных масел изучали влияние раствора молочной кислоты на дестабилизацию системы «масло – восковые вещества», при этом использовали ультразвуковой метод определения содержания фосфолипидов в маслах [6].

В работе было установлено, что наибольшая сорбционная способность по отношению к восковым веществам наблюдается при использовании водного раствора молочной кислоты с рН 4. В связи с этим целесообразно изучение возможности использования молочной кислоты в качестве затравочного материала для выведения восковых веществ из гидратированных подсолнечных масел [3].

На первом этапе устанавливали количество раствора молочной кислоты с рН 4, обеспечивающее максимальный выход восковых веществ из гидратированного масла. Результаты представлены в таблице 1.

Из полученных данных видно, что увеличение количества раствора молочной кислоты с рН 4 в качестве затравочного материала способствует последовательному снижению содержания восковых веществ, количество кислоты 0,1 % от массы масла обеспечивает максимальное удаление восков. Дальнейшее увеличение количества затравочного материала способствует незначительному повышению остаточного содержания восковых веществ, что связано с уменьшением сорбционной способности комплексов молочной кислоты и негидратируемых форм фосфолипидов, присутствующих в гидратированном масле.

Таблица 1 – Изменение содержания восковых веществ в масле при обработке водным раствором молочной кислоты

Количество водного раствора молочной кислоты с рН 4, % от массы масла	Остаточное содержание восковых веществ в масле, %
0	0,130
0,025	0,083
0,050	0,047
0,075	0,026
0,100	0,006
0,125	0,009
0,150	0,012

Следует также отметить достаточный эффект снижения массовой доли восковых веществ при обработке молочной кислотой при более высокой температуре, чем по традиционной технологии, что возможно за счет проявления отличительных полярных свойств восковых веществ в интервале температур от 15 °С до 25 °С, обеспечивающих их мезаморфное состояние [2].

Ранее в работах по изучению кинетики процесса кристаллизации восков было установлено, что процесс выведения восков состоит из двух основных стадий. На первой стадии вымораживания происходит преимущественно

процесс образования центров кристаллизации и в незначительной мере рост кристаллов. Вторая стадия обеспечивает в основном рост кристаллов. Факторам, влияющими на интенсификацию процесса образования кристаллов восков, являются температура и введение затравочных материалов – инициаторов кристаллизации [1, 2].

Для установления эффективных температурных режимов и продолжительности термостатирования были получены кинетические кривые образования кристаллов и кривые выведения восковых веществ при разных температурах с использованием молочной кислоты в качестве затравочного материала в количестве 0,1 % от массы масла.

Параллельно изучали кинетику кристаллизации восковых веществ с использованием в качестве затравочного материала модифицированного растительного сорбента и без добавления затравки. В качестве затравочного материала использовали модифицированный растительный сорбент на основе подсолнечного экспеллерного жмыха в количестве 0,05 % к массе масла. Полученные зависимости приведены на рисунках 1 и 2.

Установлено, что время образования центров кристаллизации восковых веществ снижается от 2,5 часов при температуре 12 °С без применения затравки до 1,5 часов при использовании модифицированного растительного сорбента на основе подсолнечного экспеллерного жмыха, а применение предлагаемого нами затравочного материала – раствора молочной кислоты, позволяет снизить время до 1 часа при температуре 25 °С и до 45 мин при температуре процесса 12 °С. Наблюдаемое при температуре 25 °С некоторое увеличение периода образования центров кристаллизации связано с растворением некоторой части низкоплавких веществ в масле.

Сравнительный анализ кинетических кривых вымораживания подсолнечного гидратированного масла показал, что использование затравочных материалов существенно снижает время экспозиции масла.

Выведение восковых веществ с использованием в качестве затравки раствора молочной кислоты с рН 4 при температуре 25 °С позволяет сократить

общее время экспозиции в 3,2 раза по сравнению с классической технологией и в 1,8 раза по сравнению с использованием в качестве затравки подсолнечного жмыха.

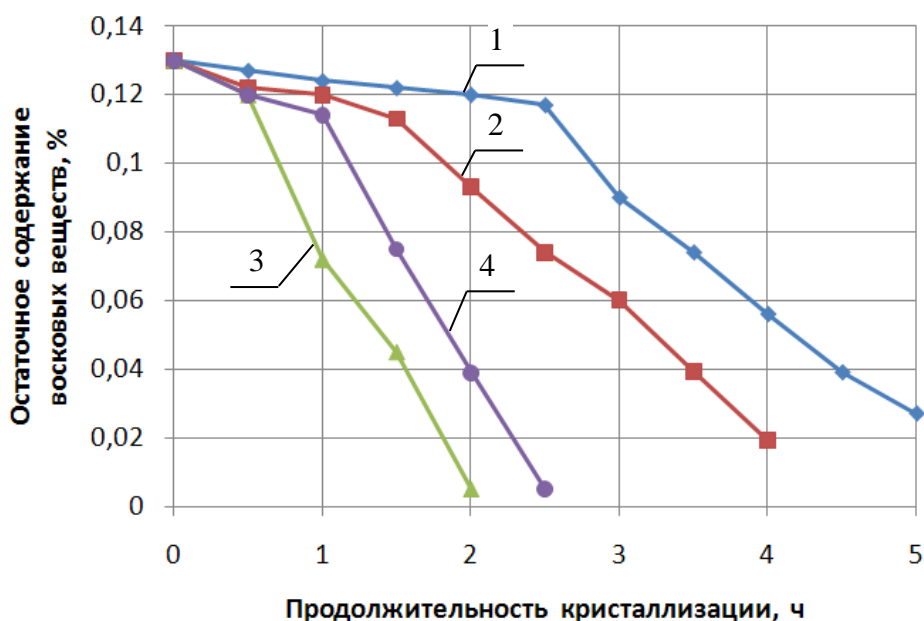


Рисунок 1 – Кинетика кристаллизации восковых веществ при вымораживании подсолнечного масла с добавлением затравочного материала при температуре: 1 – 12 °C (без затравки); 2 – 12 °C с использованием модифицированного растительного сорбента; 3 – 12 °C с использованием раствора молочной кислоты с pH 4; 4 – 25 °C с использованием раствора молочной кислоты с pH 4.

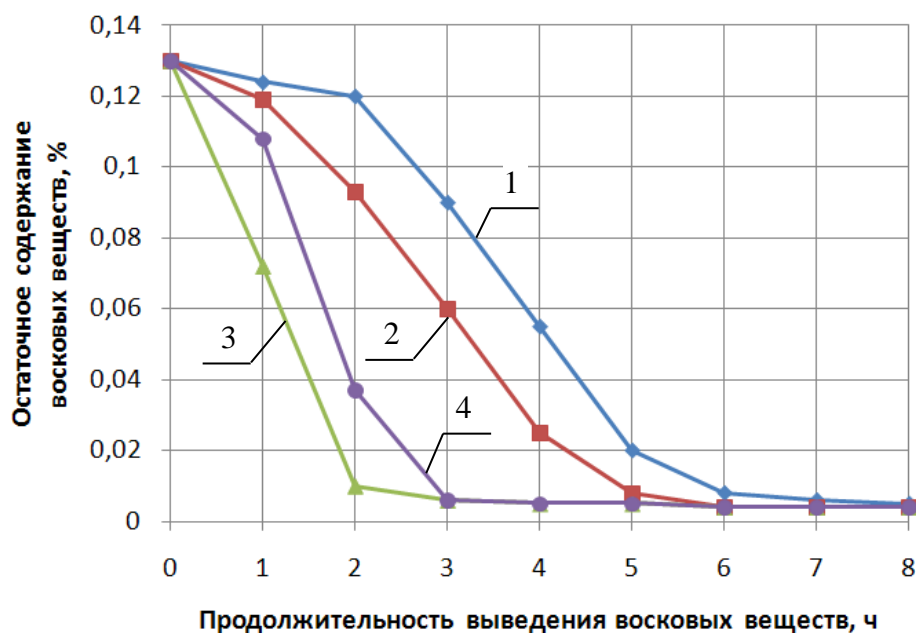


Рисунок 2 – Кинетика выведения восковых веществ из гидратированного подсолнечного масла при: 1 – 12 °C (без затравки); 2 – 12 °C с использованием модифицированного растительного сорбента на основе подсолнечного экспеллерного жмыха; 3 – 12 °C с использованием раствора молочной кислоты с pH 4; 4 – 25 °C с использованием раствора молочной кислоты с pH 4.

Понижение температуры проведения процесса от 25 °С до 12 °С приводит к сокращению общего времени экспозиции с 3 до 2 часов соответственно, но при этом возрастают энергетические затраты на проведение процесса.

Основываясь на полученных в ходе исследований результатах были выбраны оптимальные параметры процесса выведения восковых веществ: количество раствора молочной кислоты, вводимой в виде затравки – 0,1 %; температура кристаллизации – 25 °С; продолжительность кристаллизации – 2,5 часа.

Для оценки эффективности принятых решений определяли качественные показатели гидратированных «вымороженных» масел, полученных при обработке масел растительным сорбентом на основе подсолнечного экспеллерного жмыха и раствором молочной кислоты с рН 4 (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнительная характеристика качественных показателей подсолнечных масел

Наименование показателя	Масло подсолнечное гидратированное		
	исходное	обработанное	
		растительным сорбентом	молочной кислотой
1	2	3	4
Цветное число, мг I <sub>2</sub>	15	12	10
Кислотное число, мг КОН/г	1,32	1,24	1,17
Массовая доля, %			
фосфолипидов в пересчете на Р <sub>2</sub> О <sub>5</sub>	0,0030	0,027	0,0020
неомыляемых липидов, в том числе:	1,04	0,40	0,32
восковых веществ	0,150	0,009	0,003
Массовая доля металлов переменной валентности, мг/кг	0,61	0,57	0,23
Перекисное число, моль активного кислорода/кг	5,41	5,30	4,90
Коэффициенты поглощения при длине волны, нм:			
232	0,385	0,395	0,301
268	0,032	0,037	0,018
Степень прозрачности, фем	30	9	5

Анализ приведенных данных показал, что при обработке гидратированного масла раствором молочной кислоты с рН 4 практически

полностью выводятся из масел восковые вещества, негидратируемые фосфолипиды, также значительно снижается содержание продуктов окисления и красящих веществ.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что эффективным методом выведения воскоподобных веществ с целью получения гидратированных «вымороженных» масел с высокими качественными показателями является последующая обработка масел, гидратированных водным раствором молочной кислоты с рН 3, затравочным водным раствором молочной кислоты с рН 4, обеспечивающим практически полное удаление восковых веществ при температуре  $20 \pm 3$  °С. Достоинством данной технологии является достаточная простота в техническом оснащении за счет применения действующего оборудования, в том числе теплообменников-холодильников, экспозиторов и сепараторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рафинация масел и жиров. Теоретические основы, практика, технология, оборудование / Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 288 с.

2. Варламов С.А. Разработка и внедрение технологии удаления воскоподобных веществ из подсолнечных масел с использованием модифицированных растительных сорбентов: Автореферат диссертации на соискание ученой степени к-та технич. наук – Краснодар. – 2002. – 24 с.

3. Способ рафинации растительного масла / Патент на изобретение RU 2332444 по заявке № 2007100332/13 от 09.01.2007 // Мартовщук В.И., Березовская О.М., Большакова Л.Н., Гюлушанян А.П., Мартовщук Е.В. и др.

4. Использование модифицированных растительных сорбентов при рафинации масел / Гюлушанян А.П., Березовская О.М., Варламов С.А., Большакова Е.Н., Мартовщук Е.В. // Известия вузов. Пищевая технология. – 2007. № 2. – С. 38 – 39.

5. Способ очистки растительного масла / Патент на изобретение RU 2224787 по заявке № 2001119795/13 от 22.07.2002 // Мартовщук В.И., Варламов С.В., Мартовщук Е.В., Калманович С.А., Корнен Н.Н.

6. Ультразвуковой экспресс-метод определения содержания фосфолипидов в растительных маслах / Мартовщук В.И., Гюлушанян А.П., Мартовщук Е.В., Лобанов А.А., Круглая О.С. // Известия вузов. Пищевая технология. – 2017. № 1. – С. 74 – 76.

#### REFERENCES

1. Rafinatsiya masel i zhиров. Teoreticheskie osnovy, praktika, tekhnologiya, oborudovanie / Arutyunyan N.S., Kornena E.P., Nesterova E.A. – SPb.: GIORD, 2004. – 288 s.

2. Varlamov S.A. Razrabotka i vnedrenie tekhnologii udaleniya voskopodobnykh veshchestv iz podsolnechnykh masel s ispol'zovaniem modifitsirovannykh rastitel'nykh sorbentov: Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoy stepeni k-ta tekhnich. nauk – Krasnodar. – 2002. – 24 s.

3. Sposob rafinatsii rastitel'nogo masla / Patent na izobretenie RU 2332444 po zayavke № 2007100332/13 ot 09.01.2007 // Martovshchuk V.I., Berezovskaya O.M., Bol'shakova L.N., Gyulushanyan A.P., Martovshchuk E.V. i dr.

4. Ispol'zovanie modifitsirovannykh rastitel'nykh sorbentov pri rafinatsii masel / Gyulushanyan A.P., Berezovskaya O.M., Varlamov S.A., Bol'shakova E.N., Martovshchuk E.V. // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. – 2007. № 2. – S. 38 – 39.

5. Sposob ochistki rastitel'nogo masla / Patent na izobretenie RU 2224787 po zayavke № 2001119795/13 ot 22.07.2002 // Martovshchuk V.I., Varlamov S.V., Martovshchuk E.V., Kalmanovich S.A., Kornen N.N.

6. Ul'trazvukovoy ekspress-metod opredeleniya sodержaniya fosfolipidov v rastitel'nykh maslakh / Martovshchuk V.I., Gyulushanyan A.P., Martovshchuk E.V., Lobanov A.A., Kруглая O.S. // Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. – 2017. № 1. – S. 74 – 76.



*THE TREATMENT EFFECT LACTIC ACID  
THE DEGREE OF REMOVAL OF WAX SUBSTANCES  
FROM VEGETABLE OILS*

**V.I. MARTOVSHCHUK, E.V. MARTOVSHCHUK, A.P. GYULUSHANYAN,  
A.A. LOBANOV, E.A. VERBITSKAYA, A.S. ABED**

*Kuban State Technological University,  
2, Moskovskaya st., Krasnodar, Russian Federation, 350072  
e-mail: lobanov-alex2003@mail.ru*

Vegetable oils, including sunflower, are characterized by the presence of high-melting waxy substances, the number of which depends on the variety of oil seeds and technologies to extract oil. The presence of waxy substances having a melting range does not allow to obtain transparent with good marketability characteristic of oil and complicates the individual processes of their processing. Given this, a modern complex of refining of vegetable oils supplemented by a host of "winterization" (freezing), carried out by various methods, allowing low temperature processing sufficiently to withdraw waxy substance. However, all the methods used have several shortcomings, manifested in the formation of considerable waste, high energy costs, the complexity of the technical solutions. All this defines a new approach to improve the removal of wax substances from vegetable oils. The developed complex of refining sunflower oil show the possibility of using a universal reagent – lactic acid, providing a high effect of removing high-melting waxy substances with a softer regimes (temperature, total duration and complexity of the process).

**Key words:** waxy substance, freezing, lactic acid, priming, destabilization kinetics of crystallization.