

УДК 547.917;547.972;547.992

*Е. М. АГЖУЛОВ, Г. Ш. БУРАШЕВА, Ю. А. ШАПОВАЛОВ*

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАПСОВОГО МАСЛА  
МЕТОДОМ СКФ СО<sub>2</sub> ЭКСТРАКЦИИ**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан.  
E-mail: AYermek91@mail.ru

**Аннотация.** Проведены исследования по получению рапсового масла из семян рапса на сверхкритическом флюидном СО<sub>2</sub> экстракторе. Рапсовое масло – основное сырье в получении биодизеля, производство которого является сейчас актуальным в связи с экологическим состоянием окружающей среды и ростом цен на ископаемое

топливо. Даже небольшая добавка биодизеля в солярку уменьшает вредные выбросы солярки на 50-70 %.

В последние десятилетия появился целый ряд направлений с использованием сверхкритических технологий, что дало возможность найти широкую область применения углекислого газа, который мало где используют, а также переизбыток в атмосфере которого вызывает парниковый эффект и разрушение озонового слоя земли.

**Ключевые слова:** сверхкритическая флюидная экстракция, сверхкритические условия.

Рапс (лат. *bróssica nbus*) – растение семейства капустных, имеющее внешний вид цветка. Точных данных о месте его происхождения нет, однако считают, что родина рапса - Восточная Европа. На сегодняшний день рапс широко известен и используется абсолютно во всех Европейских странах для производства масла, которое применяется в пищевой, металлургической, мыловаренной, кожевенной и текстильной промышленности. Рапсовое масло – сырье в производстве биодизеля. Жмых и шрот используется в животноводстве в качестве кормовой добавки или пищевой основы. Наряду с такими популярными растительными маслами, как оливковое и подсолнечное, рапсовое пользуется таким же спросом в Европе и используется в приготовлении пищи для человека. Его можно найти на прилавках любого магазина или супермаркета.

В Казахстане выращивание рапса входит в программу государственного субсидирования, наблюдается стабильный ежегодный рост его производства. Наряду со стабильностью спроса, высокими закупочными ценами, рапс играет важную роль в севообороте. На территории Казахстана рапс выращивают преимущественно в Северо-Казахстанской и Костанайской областях, а также в Южно-Казахстанской и Алматинской. Почти весь урожай рапса уходит на экспорт в Европу. В Казахстане есть 3 крупных завода по его переработке. Общая мощность 250 тыс. т в год.

Рапсовое масло – это продукт, получаемый из семян рапса процессом прессования, либо процессом сверхкритической флюидной  $\text{CO}_2$  экстракции. В частности, наша работа направлена на изучение второго процесса, т.е. экстрагирование, осуществляемое с помощью диоксида углерода, находящегося в сверхкритическом состоянии. Сверхкритические условия – давление выше 70 bar, температура выше 36 °C [1].

Метод прессования является рапространенным и используется уже давно на промышленном уровне. Суть его в том, что размолотые семена рапса в первую очередь варятся в течение некоторого времени, затем поступают на пресс с вращающимся винтом в цилиндрическом барабане, где отжимается масло. Жмых, содержащий около 15 % масла, дробится, далее смешивается с гексаном и поступает в экстракторы. Затем происходит отделение от растворителя и сушка шрота. Шрот содержит приблизительно 1-1,5 % остаточного масла.

Метод СКФ  $\text{CO}_2$  экстракции появился в начале 80-х прошлого века, вызывает большой интерес у ученых из-за универсальных растворяющих

свойств углекислого газа. За последние десятилетия появился целый ряд направлений с использованием сверхкритических технологий. Метод называют «зеленым», так как углекислый газ:

- стерилен и бактериостатичен;
- абсолютно безопасен для человека, так как является конечным продуктом обмена веществ в организме;
- полностью удаляется по окончании технологического процесса.

Это означает, что конечный экстракт не содержит следов растворителя, и все это обеспечивает экологичность выдвигаемого процесса производства. Экстракция с помощью углекислого газа является решением проблемы глобального парникового эффекта, так как является еще одной областью его применения.

Суть СКФ CO<sub>2</sub> экстракции: диоксид углерода из накопительной емкости для CO<sub>2</sub> при помощи насосов через теплообменники подается в экстракционные емкости с сырьем; при помощи стабилизатора давления и насосов в экстракторах создается требуемое рабочее давление и температура (от 70 бар; от 36 °С); проходя через сырье диоксид углерода растворяет и экстрагирует биологически активные вещества сырья; затем диоксид углерода с растворенными в нем веществами подается в испаритель, где происходит разделение диоксид углерода – биологически активные вещества (экстракт); экстракт направляется в накопительную емкость для экстракта, а диоксид углерода в конденсаторе переходит в жидкое состояние и возвращается в экстракционный цикл.

При CO<sub>2</sub>-экстракции не применяются высокие температуры, поэтому биологически активные вещества не разрушаются и не претерпевают изменений. В процессе экстракции в углекислой среде гибнут все микроорганизмы.

Пищевое и техническое предназначение рапса характеризуются количеством эруковой кислоты в её составе. В пищу должны употребляться исключительно безэруковые сорта рапса, с процентной долей ее менее 5 % в составе. Обычно доля эруковой кислоты (в виде триглицерида) в составе рапсового масла – 55-65 % по массе.

Эру́ковая кислота, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-COOH – жирная кислота, имеющая одну двойную связь в составе. Эруковая кислота в чистом виде не применяется, поэтому в исследовательских целях в качестве ее источника применяют рапсовое или горчичное масло. Она - очень вредна, так как имеет особенность накапливаться в различных тканях, что вызывает цирроз печени, нарушения сердечно-сосудистой системы, инфильтрацию скелетной мускулатуры и миокарда, замедляет рост и наступление репродуктивной зрелости организма [1, 2].

Возвращаясь к применению рапсового масла, производство биодизельного топлива на его основе является сейчас важным и актуальным в связи с экологическим состоянием окружающей среды и ростом цен на ископаемое топливо. Даже небольшая добавка биодизеля в солярку уменьшает вредные выбросы солярки на 50-70 %.

Биодизель – метиловый эфир жирных кислот, который получают взаимодействием метанола с триглицеридом в присутствии катализатора. Для получения биодизельного топлива используются растительные или животные жиры, а также отходы пищевой промышленности. Сырьем могут быть пальмовое, соевое, рапсовое, кокосовое масло или отходы мясоперерабатывающих предприятий, фритюрного жира и др. В разработке технологии производства биодизеля из водорослей. В настоящее время в Европе и Китае большая его часть производится из масла рапса, биодизель сегодня в 2 раза дешевле, чем обычное дизельное топливо.

Биодизель может применяться в чистом виде и в виде различных растворов с дизельным топливом. В США имеются обозначения для композиций дизельного топлива с биодизелем. B2 – 2 % биодизеля, 98 % дизельного топлива; B100 – 100 % биодизеля. Применение таких смесей не требует внесения изменений в двигатель.

Европейской комиссией поставлена задача, чтобы к 2020 году как минимум в 10 % транспортных средств использовались альтернативные источники энергии. 8 марта 2013 года был выполнен первый коммерческий трансатлантический авиарейс на самолете Боинг-777-200 авиакомпании KLM по маршруту Амстердам - Нью-Йорк на биотопливе [3-6].

### Экспериментальная часть

Объект исследования: семена рапса, выращенные в Костанайской области.

*Анализ на жирные кислоты.* Объем образца экстрагируют 20-кратным объемом смеси хлороформа и метанола (2:1) в течение 5 мин, затем содержимое фильтруют через бумажный фильтр до получения чистого экстракта, который выпаривают в круглодонной колбе на роторном испарителе при температуре бани 30–40 °С досуха. После этого добавляют в колбу 10 мл метанола и 2–3 капли хлористого ацетила и метилируют при температуре 60–70 °С в специальной системе в течение 30 мин. Затем метанол выпаривают на роторном испарителе, а образец экстрагируют из колбочки 5 мл гексана и вводят в газовый хроматограф.

### Обсуждение результатов

Для определения БАВ (биологически-активных веществ) в семенах рапса проведен компонентный анализ. В результате компонентного анализа определена влажность сырья, которая составила 5.5 %, общая зольность – 6.51 %, сульфатная зола – 5.8 %, нерастворимой в хлороводородной кислоте – 1.82 %, содержание экстрактивных веществ – 9.52 %, флавоноидов – 1.52 %, содержание углеводов в пересчете на абсолютно сухое сырье – 0,0034 %, содержание витамина А – 3,5 мг/100 г, витамина С – 0,4 мг/100 г, витамина Е – 7,3 мг/100 г, аминокислотный и жирнокислотный анализ состава сырья [7-12].

Таблица 1 – Количество проведенных экспериментов на СКФ CO<sub>2</sub> экстракторе и их параметры

№ эксперимента	Температура, °С	Давление, bar	Скорость подачи растворителя/соразтворителя, г/мин		Время проведения экстракции, ч	Выход, мл
			CO <sub>2</sub>	10% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		
1	40	100	90	10	1	700
2	40	100	85	15	1	1000
3	40	150	90	10	1	800
4	40	150	85	15	1	1100
5	40	200	90	10	1	1000
6	40	200	85	15	1	1400
7	40	250	90	10	1	1100
8	40	250	85	15	1	1500
9	40	300	90	10	1	1400
10	40	300	85	15	1	1800
<b>11</b>	<b>40</b>	<b>300</b>	<b>100</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>100</b>
12	40	300-400	100	0	1	50
13	40	400-500	100	0	1	50
14	40	400-500	85	15	1	50
15	40	300-450	100	0	1	50

Проведено 15 экспериментов при давлении 100-500 bar, 40°С, в течение 1 ч. В 11-м эксперименте при 300 bar без соразтворителя получено рапсовое масло (см. таблицу 1). Таким образом, найдено нужное давление, при котором выделяется масло.

При жирнокислотном анализе состава сырья и рапсового масла, выделенного из этого же сырья при 300 bar (таблица 2), установлена техническая

Таблица 2 – Сравнительная таблица жирнокислотного анализа состава семян и рапсового масла

Названия жирных кислот	Содержание, %	
	В семенах	В экстракте
C <sub>14:0</sub> (миристиновая)	0	0
C <sub>15:0</sub> (пентодекановая)	0	0
C <sub>16:0</sub> (пальмитиновая)	5.1	4.9
C <sub>16:1</sub> (пальмитиновая)	0.3	0.5
C <sub>18:0</sub> (стеариновая)	1.9	1.7
C <sub>18:1</sub> (олеиновая)	24.5	26.2
C <sub>18:2</sub> (линолевая)	21.6	22.8
C <sub>18:3</sub> (линоленовая)	7.2	7.5
C <sub>20:0</sub> (арахиновая)	0	12.2
C <sub>20:1</sub> (эйкозеновая)	11.4	24.2
<b>C<sub>22:1</sub> (эруковая)</b>	<b>28.0</b>	<b>26.0</b>

пригодность данного образца рапса, т.к. доля эруковой кислоты в его составе превышает 5 %.

**Выводы:**

1. Впервые изучен химический состав семян рапса, выращенного в Казахстане. Определен качественный и количественный анализ биологически активных веществ семян рапса (влажность сырья, общая зольность, содержание экстрактивных веществ, углеводов в пересчете на абсолютно сухое сырье, витаминов А, С и Е, аминокислотный и жирнокислотный состав сырья).

2. Оптимизированы технологические параметры процесса, при которых выделяется рапсовое масло. Установлена техническая пригодность данного образца рапса. Проведены успешные реакции получения биодизеля на основе полученного рапсового масла. Контроль состава полученных экстрактов осуществлен методом газо-жидкостной масс-спектрометрии.

**Литература**

- [1] Покровский О.И., Крутикова А.А., Устинович К.Б., Паренаго О.О., Мошнин М.В., Гончуков С.А., Лунин В.В. Препаративное разделение метоксипроизводных псоралена с помощью сверхкритической флюидной хроматографии // Сверхкритические флюиды, теория и практика. – 2013. – № 1. – С. 14-35.
- [2] McHugh M. A., Krukoni V. J. Supercritical fluid extraction: principles and practice. – Boston, 1986. – P. 78.
- [3] <http://pelletsgold.com/> // Всемирный Биотопливный Портал.
- [4] <http://www.bioethanol.ru/> // Российская Национальная Биотопливная Ассоциация.
- [5] <http://energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy> // Департамент Энергетики США.
- [6] <http://www.ebb-eu.org/index.php> // Европейский Биодизельный Комитет.
- [7] Государственная Фармакопея Республики Казахстан. – Алматы: Издательский дом «Жибек Жолы», 2008. – Т. 1. – С. 88 – 90.
- [8] Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Технология производства и анализа фитопрепаратов. – Алматы: Казак университеті, 2011. – С. 55 – 59.
- [9] Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А. Основы химии природных соединений. – Алматы: Казак университеті, 2010. – С. 69 – 79.
- [10] Бердимуратова Г.Д., Музычкина Р.А., Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Тулегенова А.У. Биологически-активные вещества растений. Выделение, разделение, анализ. – Алматы: Атамұра, 2006. – С. 32 – 36.
- [11] Кейтс М. Техника липидологии. – М., 1975. – С. 536.
- [12] Горяева М.И., Евдикова Н.А. Справочник по газожидкостной хроматографии. – Алма-Ата, 1977. – С. 550.

**Резюме**

*Е. М. Агжулов, Г. Ш. Бурашева, Ю. А. Шаповалов*

**ЖКС CO<sub>2</sub> ЭКСТРАКЦИЯМЕН РАПС МАЙЫН ӨНДІРУ ТӘСІЛІ**

Жұмыстың максаты рапс майын өндіру бойынша ЖКС CO<sub>2</sub> экстрактормен ғылыми зерттеулер жүргізу болып табылады. Рапс майы шығарылатын астында технологиялық параметрлері онтайландырылды. Үлгі зорлау техникалық жарамдылығын құрылған. Бұл ретте, алынған рапс майының негізіндегі биодизель өндіретін 3 табысты реакция өткізілді. Сірінділері газ-сұйықтық масс-спектроскопиядан өтті.

**Тірек сөздер:** жоғарғыкритикалық сұйықтық экстракция, критикалық жағдай, биологиялық белсенді заттар.

---

---

**Summary**

*Y. M. Agzhulov, G. S. Burasheva, Y. A. Shapovalov*

**A METHOD FOR PRODUCING RAPESEED OIL BY SF CO<sub>2</sub> EXTRACTION**

The aim of the project is to conduct research on the production of rapeseed oil from rapeseed by supercritical fluid CO<sub>2</sub> extractor. It was optimized parameters of the process under which rapeseed oil is released. It was established a technical suitability of the sample of the rapeseed. Having this, it was held 3 successful reactions to produce biodiesel based on the obtained rapeseed oil. It was held a gas-liquid mass spectroscopy of extracts.

**Key words:** supercritical fluid extraction, supercritical conditions, biologically active substances.