

**Автономная некоммерческая общеобразовательная
организация "Физтех-лицей"
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

XX научно-практическая конференция

«Старт в инновации»

Тайна семечки

Выполнил:
Глушенков Климентий, 7А класс
Руководитель:
Лесива Наталья Сергеевна

Московская область, г. Долгопрудный

2021 г.

Содержание

1. Введение
2. Литературный обзор
3. Обсуждение результатов
4. Выводы
5. Экспериментальная часть
6. Список литературы

1. Введение

В нынешний век высоких технологий мы редко задаем себе вопрос, откуда на нашем столе берутся те или иные продукты. Жители городов давно уже не живут натуральным хозяйством, а большинство продуктов питания доступны в ближайшем супермаркете. Нам сложно представить себе те времена, когда большую часть растительной пищи людям приходилось перерабатывать самостоятельно, а процесс выделения масла или изготовления муки был знаком не понаслышке почти каждому.

Растительное масло – незаменимый компонент питания. Для нашей страны наиболее привычным является подсолнечное масло. Но как получить масло из подсолнечника? Человек научился выделять масло из растительного сырья много веков назад – с помощью пресса, прямым отжимом. Однако у этого способа есть существенный недостаток: низкий выход продукта. К тому же, в домашних условиях сложно отжать сырье с высокой эффективностью. В промышленности уже давно используется метод экстракции. Мы попытались воспроизвести этот процесс в домашних условиях и, таким образом, смоделировать технологические подходы, их особенности и ограничения.

Задачей данной работы стало исследование процесса экстракции масла из семян растений. Нами были изучены различные условия экстракции, а также влияние природы растворителя на ее эффективность. В ходе выполнения работы особое внимание было уделено образовательной составляющей, поскольку решение поставленных задач требует понимания основ химического строения и свойств веществ, навыков постановки химического эксперимента, литературного поиска, обобщения и формулировки полученных результатов.

2. Литературный обзор

Масла являются незаменимыми питательными продуктами. Функции жиров (липидов) в живых организмах многообразны, одной из важнейших среди них является строительная. Жиры входят в состав клеточных мембран, формируя так называемый липидный слой, разграничивающий внутреннюю среду клетки от внешней. В липидном слое находятся различные белковые включения – рецепторы и ферменты, которые позволяют клетке взаимодействовать с внешней средой и соседними клетками. Другая важнейшая функция жиров – энергетическая. В жирах запасено огромное количество энергии, которая может быть получена при их расщеплении. Запасы жира в организме являются его питательным резервом. Поэтому растительное масло накапливается главным образом в семенах и плодах. К формирующемуся семени из материнского организма постоянно подводятся различные вещества. Когда семя прекращает свой рост и развитие, эти вещества откладываются «про запас» в виде малорастворимых неактивных соединений, в том числе липидов. Расщепляя липиды, зародыш в семени получает энергию, требуемую для прорастания [1].

Человек начал использовать растительные масла в своей хозяйственной деятельности тысячи лет назад. Уже в Древнем Египте масла использовали не только в пищу, но и в медицинских, косметических, и даже ритуальных целях. Одна из наиболее распространенных на сегодняшний день масличных культур – подсолнечник – была завезена в Европу в начале XVI века. При Петре I подсолнечник попал в Россию, но долгое время никто не знал, как следует использовать это растение. И только в начале XIX века было открыто главное достоинство подсолнечника – его масло, которое является не просто ценным пищевым продуктом, но также широко применяется в производстве лакокрасочных и горюче-смазочных материалов, в сельском хозяйстве [2].

Семя подсолнечника состоит из твердой плодовой оболочки (в обрушенном состоянии ее называют лузгой), очень тонкой семенной оболочки (пленки) и двух белковых семядолей. Семядоли представляют собой главный резервуар масла и белка. Состав семян подсолнечника колеблется в зависимости от сортовых особенностей, условий выращивания, количества и качества азотных удобрений, а также от послеуборочной обработки семян. Содержание ядра в семени колеблется от 50 до 80%, оболочки – от 20 до 50% [3].

Масличные семена являются источником получения чрезвычайно ценных пищевых и кормовых продуктов. Основное количество липидов и протеинов локализуется в ядре семени. Другие части семян содержат значительно меньшее количество ценных компонентов, а покровные оболочки (плодовая и семенная) служат источником многих нежелательных веществ, которые в условиях маслодобыывания переходят в масла.

Растительные масла представляют собой жиры (липиды), а также сопутствующие им вещества (фосфолипиды, свободные жирные кислоты, воски и т.д.). В чистом виде жирное масло - это прозрачная нейтральная жидкость без запаха и вкуса. Жиры являются гидрофобными соединениями жирных кислот и глицерина, то есть триглицеридами жирных кислот (рис. 1). В состав растительных масел входят различные жирные кислоты, что обуславливает разницу в их свойствах [4].

Эффективность процесса существенно зависит от размера частиц исходного материала (оптимальный размер 0,5 – 1,0 мм). Повышение температуры процесса существенно ускоряет экстракцию, а увеличение влажности экстрагируемого материала, наоборот, замедляет. Оптимальная влажность при переработке семян подсолнечника составляет 10%. В процессе экстракции получают мисцеллу с концентрацией 15-35%. Время экстракции обычно составляет 1-3 часа [7].

Схема 1.
Технологическая схема получения растительного масла



Экстракция масла из масличного материала происходит посредством молекулярной и конвективной диффузии. При смешивании экстрагируемого материала с растворителем происходит смачивание растворителем поверхности частиц материала, заполнение всех пор в мезге. Это способствует растворению масла, находящегося в свободном состоянии на поверхности разрушенных клеток масличного материала. Далее растворитель проникает внутрь масличных частиц, растворяя масло в неразрушенных клетках. Образующийся раствор масла называется мисцеллой. Для выделения масла проводят выпаривание растворителя из мисцеллы. Растворитель отгоняется также из обезжиренного остатка – шрота. При отгонке растворителя из мисцеллы возрастает температура ее кипения в связи с увеличением концентрации масла. Повышенная температура разрушающе действует на масло, поэтому отгонку проводят в две стадии: сначала при атмосферном давлении, затем под вакуумом. Полученные пары бензина конденсируют и вновь используют для проведения процесса экстракции [7].

Экстракционный способ обеспечивает более эффективное извлечение масла (до 99%) в сравнении с прессовым, однако имеет и ряд недостатков. Бензины растворяют не только масло, но и жироподобные вещества (фосфолипиды, пигменты, воски и т.д.), что требует специальной очистки масла. Также требуются дополнительные затраты на отгонку растворителя.

На последней стадии осуществляется рафинация полученного масла – очистка от различных примесей и посторонних веществ. Качество продукта контролируется в соответствии с существующей нормативной документацией: фармакопейными статьями, ГОСТами и Государственными фармакопеями [8]. Анализируются такие показатели качества как вкус, цвет, запах, прозрачность, наличие осадка и другие показатели. Чистота масла может быть подтверждена с помощью инструментальных методов (например, спектрофотометрически), а также методом ТСХ [9]. Идентификация и оценка чистоты

экстракта особенно важна в случае использования полученного масла в пищевой и фармацевтической промышленности. Хроматографический профиль различных растительных масел отличается друг от друга. На разделение хроматографических зон влияет полярность и количественный состав элюента.

Качественный состав жирных кислот, входящих в растительные масла, может быть подтвержден путем гидролиза триглицеридов и идентификации образующихся при этом жирных кислот. Одним из способов идентификации является тонкослойная хроматография, при использовании образцов необходимых жирных кислот в качестве стандартных образцов сравнения.

В Российской Федерации производство подсолнечного масла является важной промышленной отраслью. В сельскохозяйственной структуре данный сектор в основном представлен крупными производителями, поскольку организация технологического процесса весьма сложна. Однако потенциал небольших фермерских хозяйств позволяет осуществлять производство растительных масел и в меньших масштабах. В России к малым сельскохозяйственным предприятиям относится до четверти от общего количества предприятий, имеющих посевные площади. Строительство в таких хозяйствах цехов по производству растительных масел позволит повысить рентабельность производства, занятость сельского населения.

3. Обсуждение результатов

Задачей настоящей работы являлась демонстрация простоты и эффективности процесса экстракции масла из семян подсолнечника даже в домашних условиях, без использования специального дорогостоящего оборудования.

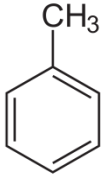
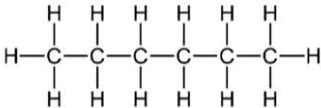
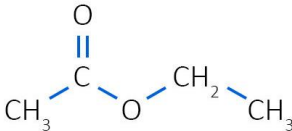
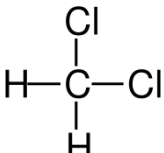
Для эффективной экстракции нам было необходимо подобрать растворитель. Мы провели серию экспериментов по смешиванию подсолнечного масла с различными растворителями. Как известно, масло не смешивается с водой (рис.3), поскольку масло является малополярным веществом.

Рисунок 3. Смесь масла (верхний слой жидкости) и воды (нижний слой жидкости)



Этиловый спирт также не смешивается с маслом, однако, в отличие от воды, слой спирта оказывается над слоем масла, то есть плотность масла ниже плотности воды, но выше плотности спирта. Таким образом, ни масло, ни спирт, ни их смесь не подходят для эффективной экстракции масла из растительного сырья. В качестве возможных растворителей мы выбрали толуол, гексан, этилацетат и хлористый метилен (таблица 1). Мы убедились, что все эти растворители хорошо смешиваются с маслом в любых соотношениях. Однако ввиду токсичности толуола и хлористого метилена, мы решили проводить эксперименты по экстракции только с гексаном и этилацетатом.

Таблица 1. Химическая структура растворителей.

толуол	гексан	Этилацетат	Хлористый метилен
			

Для опытов мы использовали готовые очищенные семечки, предназначенные для использования в пищу. Семечки измельчали в кофемолке до частиц среднего размера, так как слишком мелкий порошок затрудняет последующую процедуру фильтрации.

Для первого опыта мы взяли этилацетат. Измельченное сырье троекратно обрабатывали растворителем при кипячении. Органическую фазу фильтровали и упаривали. В результате из 100 г семечек было получено 29,4 г масла, выход масла составил 29,4% от общей массы семечек (около 55% от теоретически возможного). Неполное экстрагирование масла может быть объяснено недостаточной выдержкой реакционной массы при температуре кипения растворителя. На производственных мощностях извлечение жира из семян как правило проводят в режиме непрерывной

экстракции, при этом сырье в экстракционной колонне, перемещаемое под действием шнека, противотоком обрабатывается горячим растворителем. Такой принцип позволяет постепенно извлекать жир из сырья, обеспечивая большую эффективность процесса.

Следующий эксперимент с этилацетатом проводили с использованием насадки Сокслета (рис. 4), предназначенной для многократной повторной экстракции парами растворителя. Принцип устройства насадки сходен с устройством сифона, поскольку для опорожнения основной емкости насадки уровень жидкости в ней должен сравняться с высотой соединяющейся стеклянной трубки, после чего вся жидкость сливается в колбу-приемник. В режиме постоянного кипячения образующиеся пары растворителя конденсируются в дефлегматоре и опять попадают в насадку с помещенным в нее измельченным сырьем.

Рисунок 4. Насадка Сокслета



При использовании насадки Сокслета было проведено 5 циклов экстракции, в результате чего из 100 г семечек было получено 33,1 г масла, выход масла составил 33,1% от общей массы семечек (около 62% от теоретически возможного). Таким образом, увеличение количества циклов экстракции приводит к увеличению выхода продукта и способствует более эффективному извлечению масла из сырья.

Вторым растворителем, выбранным для экстракции, был гексан. Преимуществом данного растворителя является более низкая температура кипения (69°C), что позволяет проводить экстракцию с использованием горячей водяной бани. По сравнению с этилацетатом гексан обладает меньшей полярностью и лучше растворяет масло. В результате из 100 г семечек было получено 36,9 г масла, выход масла составил 36,9% от общей массы семечек (около 70% от теоретически возможного). Использование насадки Сокслета незначительно увеличило выход экстракции, в этом случае из 100 г семечек было получено 37,4 г масла, что соответствует 71% от теоретически возможного.

Для идентификации полученного масла мы использовали метод тонкослойной хроматографии. В качестве образца сравнения был взят образец подсолнечного масла, доступного в розничной продаже. В качестве элюента были использованы две системы: гексан-этилацетат 20:1 и гексан-этанол 50:1. Подвижность масла в обеих системах была сопоставимой ($R_f(1) = 0,31$, $R_f(2) = 0,37$). Проявление пятен осуществляли в йодной

камере, поскольку триглицериды жирных кислот являются кислородсодержащими соединениями и при взаимодействии с парами йода окрашиваются в характерный коричневый цвет. Пятна на хроматограмме экстрагированного масла совпадали с пятнами на хроматограмме образца сравнения, что позволяет идентифицировать полученный продукт как масло подсолнечника (Рис. 5). Разрешение хроматографической системы было недостаточным для различия пятен различных триглицеридов, входящих в состав масла. Однако среднее значение R_f может быть использовано для идентификации совокупности веществ, входящих в состав подсолнечного масла.

Рисунок 5. Хроматограмма маргарина (1), майонеза (2), халвы (3) и образца растительного масла в качестве свидетеля (св.)

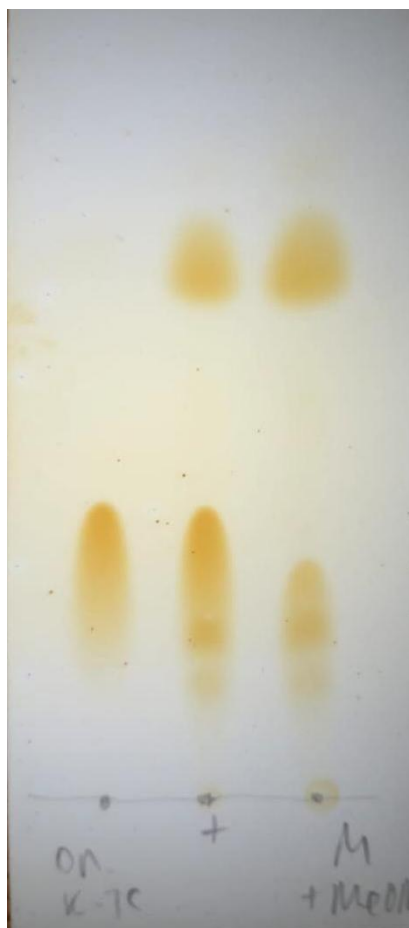


В качестве дополнительного эксперимента мы оценили содержание подсолнечного масла в продуктах его переработки – майонезе, маргарине и халве. Исследуемые образцы растворяли в гексане и наносили на пластинку вместе с контрольным образцом подсолнечного масла. Во всех случаях наблюдали характерное пятно, соответствующее контрольному образцу чистого масла, что подтверждает его наличие в указанных продуктах.

Для более полной идентификации полученного масла мы подвергли его гидролизу в щелочной среде под действием метилата натрия в метаноле. Состав жирных кислот, входящих в основной набор триглицеридов того или иного растительного масла, определяет уникальные свойства этого вещества. Основными жирными кислотами, содержащимися в масле подсолнечника, являются олеиновая и линолевая кислоты (приблизительно по 40% массы продукта на каждую). Для идентификации мы использовали метод тонкослойной хроматографии. В качестве стандартного образца сравнения был использован стандарт олеиновой кислоты. В качестве элюента была

использована система гексан-этилацетат 5:1 (Рис. 6). На хроматограмме четко видны два основных пятна продуктов распада, одно из которых соответствует по значению R_f ($R_f = 0,28$) олеиновой кислоте. Второе пятно, по-видимому, соответствует линолевой кислоте, стандарта которой, к сожалению, не оказалось в нашем распоряжении.

Рисунок 6. Хроматограмма реакционной массы в ходе щелочного гидролиза (масло + метилат натрия, правое пятно), стандартного образца олеиновой кислоты (левое пятно) и смеси обеих систем (пятно в середине).



4. Выводы

В ходе работы была проведена серия экспериментов по экстракции растительного масла из семян подсолнечника. Было показано, что данная процедура воспроизводима в домашних условиях и является эффективным способом извлечения масла из растительного сырья. В качестве наиболее подходящего растворителя для экстракции масла может быть использован гексан, благодаря своей малой полярности и низкой температуре кипения. Последовательная экстракция с использованием насадки Сокслета приводила к выходу масла 37,4% от массы исходного сырья (семечек), что составляет около 71% от теоретически возможного выхода.

Идентификация растительного масла осуществлялась методом тонкослойной хроматографии. Содержание олеиновой кислоты как одной из основных жирных кислот в составе подсолнечного масла было также подтверждено методом тонкослойной хроматографии путем предварительного гидролиза полученного образца масла действием метилата натрия в метаноле.

Таким образом, в ходе работы была наглядно продемонстрирована простота и эффективность процесса экстракции масла из семян подсолнечника даже в домашних условиях, без использования специального дорогостоящего оборудования. Мы надеемся, что наша работа послужит популяризации данного метода и будет способствовать увеличению количества малых хозяйств, занимающихся переработкой растительного масла.

5. Экспериментальная часть

Для работы использовали растворители марки ХЧ.

В качестве исследуемых продуктов были использованы:

- семечки очищенные, изготовитель ООО «Аппетит» с заявленной пищевой ценностью на 100 г продукта: белки – 20,7 г; жиры – 52,9 г, углеводы – 5,0 г;
- подсолнечное масло «Олейна», изготовитель ООО «Бунте СНГ», Воронежская обл.;
- майонез «Ряба», изготовитель АО «Нижегородский масло-жировой комбинат», г. Нижний Новгород;
- маргарин «Чудесница», изготовитель АО «Жировой комбинат», Саратовская обл.;
- халва «Красная цена», изготовитель ООО «Азовская кондитерская фабрика», г. Азов.

Для фильтрации органических экстрактов использовалась фильтровальная бумага марки ФОБ "Обеззоленная" 520x600 мм.

Тонкослойную хроматографию осуществляли на пластинках Fluka, силикагель 254 нм.

Экстракция этилацетатом

Вариант 1.

100 г очищенных семечек измельчили в кофемолке до частиц размером 1-3 мм. Измельченное сырье поместили в круглодонную колбу объемом 500 мл, добавили 300 мл растворителя и кипятили в течение 30 минут. Смесь отстояли, декантировали органическую фазу и профильтровали ее через фильтровальную бумагу. Оставшуюся массу дважды промывали небольшим количеством растворителя (по 100 мл), доводили до кипения, органическую фазу также декантировали, фильтровали и объединяли с первичным фильтратом.

Органический экстракт упаривали на роторном испарителе. Масса сухого остатка составила 29,4 г масла, выход масла составил 29,4% от общей массы семечек, что составляет приблизительно 55% от теоретического содержания, указанного на упаковке.

Вариант 2.

100 г очищенных семечек измельчили в кофемолке до частиц размером 1-3 мм. Измельченное сырье поместили в насадку Сокслета, соединенную нижним концом с круглодонной колбой (объемом 1000 мл), а верхним концом – с обратным холодильником. В колбу добавили 500 мл этилацетата, довели до кипения и выдерживали до прохождения пяти последовательных циклов наполнения-слива насадки конденсированными парами растворителя. После охлаждения системы содержимое колбы профильтровали и упарили на роторном испарителе. Масса сухого остатка составила 33,1 г, выход масла составил 33,1% от общей массы семечек, что составляет приблизительно 62% от теоретического содержания, указанного на упаковке.

Экстракция гексаном

Вариант 1.

100 г очищенных семечек измельчили в кофемолке до частиц размером 1-3 мм. Измельченное сырье поместили в круглодонную колбу объемом 500 мл, добавили 300 мл растворителя и кипятили на водяной бане в течение 30 минут. Смесь отстояли, декантировали органическую фазу и профильтровали ее через фильтровальную бумагу. Оставшуюся массу дважды промывали небольшим количеством растворителя (по 100 мл), доводили до кипения, органическую фазу также декантировали, фильтровали и объединяли с первичным фильтратом.

Органический экстракт упаривали на роторном испарителе. Масса сухого остатка составила 36,9 г, выход масла составил 36,9% от общей массы семечек, что составляет около 70% от теоретически возможного.

Вариант 2.

100 г очищенных семечек измельчили в кофемолке до частиц размером 1-3 мм. Измельченное сырье поместили в насадку Сокслета, соединенную нижним концом с круглодонной колбой (объемом 1000 мл), а верхним концом – с обратным холодильником. В колбу добавили 500 мл гексана, довели до кипения и выдерживали на горячей водяной бане до прохождения пяти последовательных циклов наполнения-слива насадки конденсированными парами растворителя. После охлаждения системы содержимое колбы профильтровали и упарили на роторном испарителе. Масса сухого остатка составила 37,4 г, что соответствует 71% от теоретического содержания, указанного на упаковке.

Тонкослойная хроматография (ТСХ)

ТСХ подсолнечного масла

Идентификацию продуктов экстракции проводили методом ТСХ на пластинках из силикагеля на полимерной основе. Образец экстракта наносили на пластинку вместе с контрольным образцом подсолнечного масла. Элюирование осуществляли в двух альтернативных смесях растворителей: гексан-этилацетат 20:1 (система 1) и гексан-этанол 50:1 (система 2). Обнаружение проводили в йодной камере, время выдерживания пластины около 30 минут. В обоих случаях пятно, соответствующее исследуемому экстракту, совпадало с пятном контрольного образца подсолнечного масла. $R_f(1) = 0,31$, $R_f(2) = 0,37$.

ТСХ продуктов, содержащих растительное масло

Образцы готовой продукции (маргарин, майонез, халва) растворяли в гексане в соотношении 1 г продукта на 5 мл гексана. Аликвоту каждого раствора наносили на хроматографическую пластинку вместе с образцом свидетеля (подсолнечного масла). Элюирование осуществляли в двух альтернативных смесях растворителей: гексан-этилацетат 20:1. Обнаружение проводили в йодной камере, время выдерживания пластины около 30 минут. Наблюдала проявление пятен с R_f , совпадающим с R_f контрольного образца растительного масла ($R_f = 0,31$).

Гидролиз масла

Образец масла массой 0,1 г растворяли в 1 мл гексана и добавляли 1 мл готового реактива метилата натрия в метаноле с концентрацией 1М. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. Контроль хода реакции осуществляли методом ТСХ. Образец реакционной массы наносили на пластинку вместе с контрольным образцом подсолнечного масла и олеиновой кислоты. Элюирование осуществляли в системе гексан-этилацетат 5:1. Обнаружение проводили в йодной камере, время выдерживания пластины около 30 минут. На хроматограммах обнаруживалось пятно, соответствующее пятну олеиновой кислоты на хроматограмме контрольного образца, $R_f = 0,28$.

6. Список литературы

1. Кольман Я., Рём К.-Г. Наглядная биохимия. 2-е изд.: пер. с нем. – М.: Мир, 2004.
2. Дубровин И.И., «Все об обычном растительном масле»/ И. Дубровин – М.:Т8 Издательские технологии/ RUGRAM, 2019 (Здоровая жизнь).
3. <https://ru.wikipedia.org>, статья «Семя» [электронный ресурс], дата обращения 09.02.2021.
4. 100 баллов по химии. Полный курс для поступающих в вузы: учебное пособие/ И.Ю.Белавин (и др.); под ред. В.В. Негребецкого – М.: Лаборатория знаний, 2018..
5. <https://ru.wikipedia.org>, статья «Жиры» [электронный ресурс], дата обращения 01.02.2021.
6. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учеб. Для вузов/ Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. под редакцией Ю.А. Золотова – М.: Высш. шк., 2000.
7. Земсков В.И., Александров И.Ю., «Производство растительных масел в условиях сельскохозяйственных предприятий малой мощности»: учебное пособие. – Издательство «Лань», 2018 – «учебники для вузов. Специальная литература».
8. Чечета О.В., Идентификация растительных масел и масляных экстрактов методом ТСХ, Сорбционные и хроматографические процессы, 2008, Т.8., Вып.4, Чечета О.В., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И.
9. European Pharmacopoeia, 2nd ed., - Strastbourg: Council of Europe, 1997, p. 49.