

ADSORPCE SUDANOVÉ ČERVENĚ V PROSTŘEDÍ ROSTLINNÝCH A MINERÁLNÍCH OLEJŮ

VLADIMÍR JANČÍK

Výzkumný ústav pro oleje a tuky v Ústí nad Labem

Účelem této práce je zjistit, jaké jsou adsorpční vlastnosti bělicí hlinky typu montmorillonitu při bělení rostlinných olejů a tuků a do jaké míry je možno použít reakce s organickými barvivy ke sledování aktivity čerstvých i použitých hlinek za různých podmínek.

Carlsohn [1, 2] k tomuto účelu používá dvě barviva, a sice sudanovou červeně a benzanthron v benzínu nebo benzenu. Na povrchu aktivní hlinky nastává adsorpce za vzniku barevné sloučeniny. Erdheim [3] navrhuje pro tyto účely též sudanovou oranž, alizarinovou modř a alizarinovou červeně. Obě práce jsou zaměřeny především k praktickému hodnocení vhodnosti jednotlivých surovin k přípravě aktivních bělicích hlinek.

Experimentální část

Čistý benzen (benzenum purum, Lachema) byl několikrát protřepán s 1 % sušené bělicí hlinky, hlinka byla odfiltrována a takto upravený benzen byl použit jako rozpustidlo při dalších pracích.

0,5 g sudanové červeně III bylo rozpuštěno ve směsi 200 g medicijního parafinového oleje a 300 g benzínu, roztok byl ponechán 2 dny při teplotě laboratoře za občasných protřepání a poté sfiltrován a ponechán v klidu v temnu za teploty místnosti. Část barviva se vyloučila, koncentrace rozpuštěného barviva činila 15,1 mg/l.

Vlastní způsob provedení rozboru: bylo odváženo okolo 0,5 g bělicí hlinky, případně příslušné množství látky jí obsahující, přidáno 15—20 ml přečištěného benzenu a z byrety přidáván za stálého třepání roztok sudanové červeně ve směsi medicijního parafinového oleje a benzínu, jak výše uvedeno. Bylo titrováno do prvního slabého narůžovělého odstínu benzenové vrstvy, který byl alespoň 30 minut stálý.

Do práce byla vzata bělicí hlinka aktivovaná kyselinou (výrobce Závod Juraja Dimitrova, n. p., Bratislava), obsahující 11,98 % vody (sušená při 105 °C do konstantní váhy).

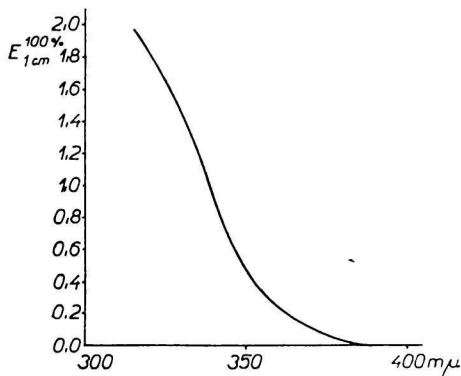
Na 1 g hlinky spotřeba ml roztoku
sudanové červeně:

	původní vzorek			pře počítáno na sušinu		
a) Původní bělicí hlinka (obsahující 11,98 % vody)	4,24	4,03	4,10	4,93	4,58	4,66
b) Použitá bělicí hlinka z bělení rostlinného oleje s obsahem 39,5 % tuku a 2,65 % vody (pře počítáno na beztukovou basi)	1,20	1,22	1,10	1,23	1,25	1,13
c) Hlinka a) sušená v exsikátoru 48 hod. za obyč. teploty a absolutního tlaku 20 mm Hg (obsahující 7,55 % vody)	44,63	40,51	42,15	—	—	—

d) Hlínka a) sušená v teplotovzdušné sušárně na 150—160 °C do konstant-

ní váhy (obsahující 13,42 % vody) 22,64 23,07 23,20 — — —

Další serie pokusů byla provedena za použití medicínálního parafinového oleje s touto charakterisací: č. kyselosti 0,72, bod vzplanutí 170 °C, bod zápalu 195 °C, viskozita při 25 °C 50 cP, DK/1 Mc/s 24 °C/2,20, extinkční křivka je uvedena na obr. 1.



Obr. 1. Extinkční křivka parafinového oleje.

Okolo 0,5 g původní hlínky bylo mícháno s 50 ml medicínálního parafinového oleje a zahříváno 20 min. na teploty 40—45 °C, 95—100 °C a 150—155 °C, poté teplota vyrovnána na 40 °C, evakuováno, filtrováno Goochovým kelímkem opatřeným 3—5 vrstvami filtračního papíru modrá páska. Odfiltrovaná hlínka byla suspendována v benzenu a titrována roztokem sudanové červeně jak dříve uvedeno.

Serie	Doba zahřívání min.	Teplota zahřívání	Spotřeba ml roztoku sudanové červeně na 1 g původní bělicí hlínky		
A	20	40—50 °C	7,03	6,98	7,07
B	20	95—100 °C	6,09	6,28	6,89
C	20	125—130 °C	2,85	3,67	3,74
D	20	150—155 °C	1,54	1,11	1,37

K objasnění adsorpčního procesu byla původní bělicí hlínka zahřívána s rafinovaným olejem na 150—155 °C stejně jako serie D, po skončení odfiltrování oleje byla směs na filtru důkladně promyta benzenem za opatrného promíchávání ssedliny.

Na 1 g původní bělicí hlínky ... spotřeba 1,20; 1,28; 1,24 ml roztoku sudanové červeně.

Tyto pokusy ukazují, že odstraněním oleje těkavým nepolárním rozpustidlem z bělicí hlínky po skončení bělicího procesu nenastává zvýšení aktivity. Inaktivaci hlínky v tomto případě způsobují patrně štěpné produkty pyrolytického původu z minerálního oleje, které nelze odstranit s povrhu hlínky nepolárním rozpustidlem.

Stejně jako s minerálním olejem byla původní bělicí hlínka zahřívána s rafinovaným řepkovým olejem a to opět v poměru okolo 0,5 g hlínky s 50 ml oleje. Charakteristika: č. kyselosti 0,13; č. zymělnění 171,7; č. jodové 97,6; n_D^{25} 1,4715; viskozita při 25 °C 78,6 cP (řepkový olej rafinovaný byl pro tento pokus volen z toho důvodu, že barva

benzenové vrstvy vzniklé po suspenzi hlínky po provedeném bělení dávala výrazný kontrast ve srovnání s přidávaným roztokem barviva).

Suspense hlínky v rafinovaném řepkovém oleji byla poté zahřívána na teploty 40—45 °C, 95—100 °C a 150—160 °C po dobu 20 minut a poté byla zpracována stejným způsobem jako u serie A—D provedené s minerálním olejem.

Serie	Doba zahřívání min.	Teplota zahřívání	Spotřeba ml roztoku sudanové červeně na 1 g původní bělicí hlínky	
E	20	40—45 °C	0,84	0,95
F	20	95—100 °C	0,88	0,98
G	20	150—160 °C	1,05	1,15

Srovnání chování parafinového a rafinovaného řepkového oleje při adsorpčním bělení ukazuje, že bělicí hlinka je řepkovým olejem inaktivována a to přibližně do téže míry jako použitá bělicí hlinka z bělení odkyseleného oleje rostlinného. Přitom vzniká otázka, jaká je aktivita bělicích hlinek po opětovném bělení téhož vzorku rafinovaného oleje.

Rafinovaný řepkový olej s výše uvedenou charakteristikou byl zahříván při 95—100 °C s 1 % původní bělicí hlínky po 20 min., poté byla hlinka odssáta a olej zahříván opět na teplotu 95—100 °C po 20 min. s přidavkem 1 % čerstvé původní bělicí hlínky; tento pokus byl proveden celkem pětkrát.

Na 1 g bělicí hlínky (počítáno na beztukovou látku) byly tyto spotřeby roztoku sudanové červeně v jednotlivých skupinách:

Stupeň bělení	Spotřeba roztoku sudanové červeně ml
I	1,10
II	0,86
III	1,20
IV	1,08
V	1,10

K ověření těchto nálezů byly výše uvedené pokusy opakovány za použití rafinovaného slunečnicového oleje: stolní slunečnicový olej byl rozmíchán s křemelinou a vyčeřen na odstředivce do úplné čirosti. Tím byl z největší části odstraněn slabý zákal způsobený přítomnými vosky (cerotylcerotátem). Olej vykazoval následující hodnoty:

č. kyselosti	0,27
č. zmýdelnění	190,1
č. jodové	126,4
n_D^{25}	1,4735
viskositeta při 25 °C	58,98 cP

Původní bělicí hlinka byla opakovaně zahřívána se slunečnicovým olejem (1 % na váhu oleje) na 95—100 °C po 20 min. a poté postupováno stejně jako uvedeno u řepkového oleje s tím rozdílem, že po odssátí oleje část křemeliny s filtrem byla odebrána přímo, a zbytek byl promyt benzenem a vysušen. Titrace všech vzorků byla provedena dříve popsaným způsobem.

Stupeň bělení	I	II	III	IV
Spotřeba roztoku sudanové červeně ml na 1 g				
1. nepromyté hlínky	0,96	0,90	0,95	0,90
2. hlínky promyté benzenem	0,80	0,90	0,90	0,85

Jako třetí pokusný olej byl použit olivový olej o následující charakteristice: č. kyselosti 0,30; č. zmýdelnění 188,2; č. jodové 89,9; viskóza při 25 °C 63,34 cP; index lomu při 25 °C 1,4690.

Stupeň bělení	I	II	III	IV
Spotřeba roztoku sudanové červeně ml na 1 g				
1. nepromyté hlínky	0,90	0,70	0,75	0,75
2. hlínky promyté benzenem	0,85	0,80	0,80	0,95

Z uvedeného vyplývá, že opětovné bělení rafinovaného slunečnicového, řepkového a olivového oleje snižuje aktivitu bělicí hlínky a to přibližně na stejnou úroveň jako při prvním bělení odkyseleného oleje před descocrací.

Bylo zkoumáno chování původní bělicí hlínky vůči methylesterům mastných kyselin ze sojového oleje, vakuově předestilovaným, o následujících znacích:

n_D^{25}	1,4757
č. kyselosti	0,45
č. zmýdelnění	191,7
č. jodové	127,0

Hlínka byla zahřívána s methylestery 20 min. při 95—100 °C. Na 1 g hlínky byla spotřeba 0,81; 0,70 ml roztoku sudanové červeně.

Tyto pokusy ukazují, že aktivita bělicích hlinek je snižována jak rafinovaným rostlinným olejem, tak i methylestery mastných kyselin vakuově předestilovanými, které neobsahují žádné přídavné látky (pigmenty, tokoferoly, atd.).

Další srovnání bylo provedeno s parafinovým olejem, ke kterému byl přidán chlorofyl do přibližně stejného visuelního barevného odstínu jako vykazuje olivový olej. Měření světelné propustnosti bylo prováděno na Zeissově universálním objektivním spektrofotometru při vlnové délce 6600 Å; přídavek chlorofylu snížil procento propustnosti o 20,5 % (ze 100 % na 79,5 %). Poté byl takto upravený parafinový olej (50 ml) zahříván s bělicí hlínkou (0,5 g) na 95—100 °C, hlínka odfiltrována a její aktivita určena dříve uvedeným způsobem.

Na 1 g bělicí hlínky spotřeba roztoku sudanové červeně 5,88 ml; 6,20 ml; 6,31 ml.

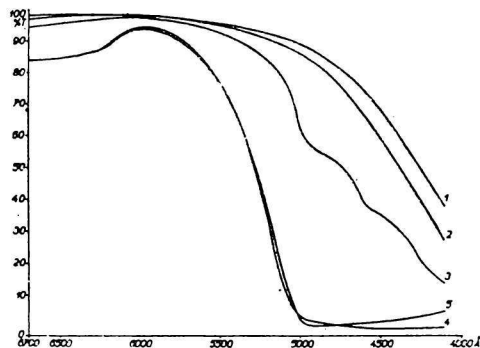
Po styku s bělicí hlínkou popsaným způsobem stoupla propustnost parafinového oleje zpět na původní hodnotu, t. j. chlorofyl byl kvantitativně zachycen. Tento pokus ve srovnání s pokusem serie B ukazuje, že přítomnost chlorofylu v parafinovém oleji v množstvích normálně obsažených v rostlinných olejích prakticky nesnižuje aktivitu bělicí hlínky. Extinkční křivku parafinového oleje proměřil Čelikovský ze zdejšího Výzkumného ústavu.

Ke srovnání adsorpční mohutnosti bělicí hlínky zjištěné titrační metodou za použití sudanové červeně a stupněm vybělení odkyselených rostlinných olejů byl proveden následující pokus: odkyselený surový řepkový olej: č. kyselosti 0,17; č. zmýdelnění 175,8; n_D^{25} 1,4716 a odkyselený surový sojový olej č. kyselosti 0,15; č. zmýdelnění 193,0; n_D^{25} 1,4737

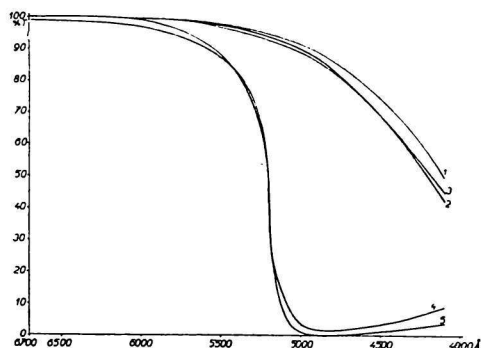
byl evakuován a zahříván na 85—90 °C po dobu 20 min., poté přidáno 1 % bělicí hlinky, důkladně rozmícháno, a za stálého třepání baňka zahřívána na 85—90 °C po 20 min. (abs. tlak asi 50 mm).

Stupeň vybělení oleje byl měřen na objektivním Zeissově spektrálním fotometru při následujících vlnových délkách (λ): 4100, 4300, 4500, 4600, 4800, 5000, 5200, 5500, 6000, 6200, 6700. Pro vizuální posouzení stupně vybělení jsou charakteristické hlavně nižší vlnové délky viditelného spektra 4100—4500 Å [4].

Průběhy křivek světelné propustnosti řepkového a sojového oleje po bělení různě upravenou hlinkou znázorňují obr. 2 a 3. V obou případech se ukazuje, že největší bělicí účinek má hlinka sušená při 150—160 °C, což není v souladu s výsledky zjištěnými titrační



Obr. 2.



Obr. 3.

Obr. 2. Křivky světelné propustnosti řepkového oleje běleného různě upravenou hlinkou.

kyveta = 0,5 cm — běleno 1 % hlinky
řepkový olej:
číslo kyselosti 0,17
číslo zmydelnění 175,8
 n_D^{25} 1,4716

1. hlinka — 150—160 °C
2. hlinka — 48 hod. ve vakuu
3. hlinka původní
4. hlinka upotřebená
5. řepkový olej původní

Obr. 3. Křivky světelné propustnosti sojového oleje běleného různě upravenou hlinkou.

kyveta = 0,5 cm — běleno 1 % hlinky
sojový olej:
číslo kyselosti 0,15
číslo zmydelnění 193,0
 n_D^{25} 1,4737

1. hlinka — 150—160 °C
2. hlinka — 48 hod. ve vakuu
3. hlinka původní
4. hlinka upotřebená
5. sojový olej původní

metodou za použití sudanové červeně. Hlinka upotřebená vykazuje v obou případech nejmenší aktivitu, která se projevuje pouze v oblasti 4000—4500 Å. Výše uvedeně zjištění je v souladu s nálezem Boekenoogena [5], který rovněž nenalezl žádnou jednoznačnou závislost mezi hodnotami aktivit hlinek titrační metodou dle Carlsohna a mezi údaji získanými při bělení rostlinných olejů, což připisuje skutečnosti, že barviva obsažená v rostlinných olejích mají jiné vlastnosti a charakteristiku než barviva použitá Carlsohnem. Na základě výsledků dosažených v této práci je možno doplnit Boekenoogenův náález v tom směru, že aktivní centra bělicí hlinky, která jsou zúčastněna při titraci sudanovou červení v prostředí nepolárního rozpustidla, jsou blokována triglyceridem při bělení přírodních rostlinných olejů, takže docílené výsledky v tomto posledním případě jsou zkresleny a pravděpodobně se uplatňují jiné vlivy, na př. teplota, které titrační metoda Carlsohnova nepodchycuje.

Závěr

Byla provedena řada pokusů stanovení adsorpční mohutnosti bělicích hlinek aktivovaných kyselinou titrační metodou dle Carlsohna a zjištěno následující:

1. Rafinované rostlinné oleje snižují adsorpční aktivitu bělicích hlinek, a to jak při 150—160 °C, tak i při 95—100 °C, a 40—45 °C. Výsledná aktivita vykazuje ve všech případech blízké hodnoty, a to okolo 1 ml roztoku sudanové červeně o koncentraci 15,1 mg barviva v litru.

2. Inaktivace adsorpční aktivity bělicí hlinky nastává i při opakovaném zahřívání čerstvých dávek bělicí hlinky s rafinovaným olejem, přičemž promývání nepolárním rozpustidlem (benzenem) nemá žádný vliv.

3. Inaktivace bělicí hlinky nastává též účinkem methylesterů sojových mastných kyselin vakuově předestilovaných, takže v tomto případě je vyloučen vliv doprovodných látek jako barviv, fosfatidů, tokoferolů a pod. Naproti tomu nenastává pokles adsorpční aktivity bělicí hlinky účinkem parafinového oleje, ke kterému je přidán chlorofyl.

4. Za použití parafinového oleje vykazuje bělicí hlinka vysokou adsorpční aktivitu při zahřívání až do 100 °C, při 125—130 °C nastává již zřetelný pokles, a při 150—160 °C je stupeň inaktivace přibližně stejný jako za použití rafinovaného rostlinného oleje. Tato vysoká adsorpční aktivita parafinového oleje se projevuje za přítomnosti aromatických podílů, jak vidno z extinkční křivky. Inaktivace hlinky parafinovým olejem je patrně způsobena zplodinami pyrolytického původu vznikajícími v okolí bodu vznětu oleje. Tato domněnka je potvrzována skutečností, že bělicí hlinka sušená v sušárně na tutéž teplotu (150—160 °) vykazuje aktivitu více než desetinásobnou.

5. Výsledky ukazují, že jak rafinované rostlinné oleje, tak i předestilované methylestery vyšších mastných kyselin blokují ona centra zkoušené bělicí hlinky, která adsorbují sudanovou červeně III z benzenového roztoku. Parafinový olej neblokuje adsorpci jak roztoku sudanové červeně III, tak také chlorofylu v něm rozpuštěného v množstvích, která normálně přicházejí v rostlinných olejích.

6. Při srovnání adsorpční aktivity různě upravené hlinky titrací sudanovou červení v prostředí nepolárního rozpustidla s bělením odkyseleného řepkového a sojového oleje se ukazuje, že docílené výsledky nejsou v jednoznačném vzájemném vztahu, což souhlasí s nálezy Boekenoogena. Z výsledků této práce vyplývá, že určitý vliv má blokování aktivních center bělicí hlinky, která se účastní sice adsorpčních procesů při titraci dle Carlsohna, která však jsou blokována účinkem triglyceridů.

Souhrn

Je popsáno chování aktivní bělicí hlínky typu montmorillonitu za různých podmínek k rafinovanému rostlinnému a medicínálnímu parafinovému oleji a předestilovaným methylesterům mastných kyselin ze sojového oleje. Aktivní bělicí hlínka je inaktivována rostlinným olejem i při několikanásobném opakovaném předbělení oleje, jakož i destilovanými methylestery sojových mastných kyselin, ne však parafinovým olejem.

АДСОРБЦИЯ СУДАНОВОЙ КРАСНОЙ В СРЕДЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

ВЛАДИМИР ЯНЧИК

Исследовательский институт масел и жиров в Усти н. Лабем

Выводы

В работе описано поведение активной отбельной глины типа монтмориллонита при различных условиях по отношению к рафинированному растительному и парафиновому маслу и передестиллированным метилэфирам жирных кислот из масла сои. Активная отбельная глина инактивируется растительным маслом и при повторном предварительном обеззвечивании масла а также и дестиллированными метилэфирами жирных кислот из сои, но не парафиновым маслом.

Поступило в редакцию 17. 4. 1956 г.

ADSORPTION VON SUDANROT IM MILIEU
VON PFLANZLICHEN ÖLEN UND MINERALÖLEN

VLADIMÍR JANČÍK

Forschungsinstitut für Öle und Fette in Ústí an der Elbe

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten aktiver Bleicherde des Montmorillonit-Typs unter verschiedenen Bedingungen zu raffiniertem Pflanzenöl, zu Medizinal-Paraffinöl und zu destillierten Fettsäuremethylestern aus Sojabohnenöl beschrieben. Aktive Bleicherde wird durch Pflanzenöl, auch wenn es mehrmals wiederholt vorgebleicht wurde, inaktiviert, ebenso tritt eine Inaktivierung durch destillierte Methylester von Sojafettsäuren ein, während bei Paraffinöl diese Erscheinung nicht auftritt.

In die Redaktion eingelangt den 17. 4. 1956

LITERATURA

1. Carlsohn H., *Über das chemische Verhalten von Bleicherden*, Angew. Chem. 699 (1938).
2. Carlsohn H., Müller G., *Über das Verhalten von Farbstoffen und von zur Farbsalzbildung befähigten organischen Verbindungen an Ton und verwandten Stoffen*, Ber. 858 (1938).
3. Erdheim E., *Eine Bemerkung zur Reaktion von Bleichtonen und Bleicherden mit Sudanrot*, Angew. Chem. 218 (1941).
4. Jančík V., *Spektrálně fotometrické hodnocení jedlých olejů*, Průmysl Potravin 517 (1956).
5. Boekenooogen H. A., *Adsorptiemethodes in de chemie en technologie der vette olien*, Chem. Weekblad 39, 289—293 (1942).

Došlo do redakcie 17. 4. 1956