

2-28-2023

ANALYSIS OF VEGETABLE OIL REFINING TECHNOLOGY

Elyor Samadov

Tashkent State Technical University, Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan, E-mail: elyor.8900@mail.ru, elyor.8900@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://ijctcm.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Complex Fluids Commons](#), [Controls and Control Theory Commons](#), [Industrial Technology Commons](#), and the [Process Control and Systems Commons](#)

Recommended Citation

Samadov, Elyor (2023) "ANALYSIS OF VEGETABLE OIL REFINING TECHNOLOGY," *Chemical Technology, Control and Management*: Vol. 2023: Iss. 1, Article 1.

DOI: <https://doi.org/10.59048/2181-1105.1443>

This Article is brought to you for free and open access by Chemical Technology, Control and Management. It has been accepted for inclusion in Chemical Technology, Control and Management by an authorized editor of Chemical Technology, Control and Management. For more information, please contact app-tgtu@mail.ru.



ANALYSIS OF VEGETABLE OIL REFINING TECHNOLOGY

E.E.Samadov

Tashkent State Technical University, Address: 2 Universitetskaya st., 100095, Tashkent city, Republic of Uzbekistan,
E-mail: elyor.8900@mail.ru.

Annotation: Innovative technologies for refining vegetable oils are presented, as well as the qualitative characteristics of raw vegetable oils obtained by extraction and mechanical methods. A general review of the chemical composition and impurities of vegetable oils resulting from the reaction between glycerol and fatty acids is carried out, and a brief review of the study to determine the effect of refining on biologically active components.

The analytical review is devoted to a comparative comparison of two types of refining - chemical and physical refining.

Keywords: chemical and physical refining, vegetable oils, washing and drying, bleaching, dewaxing, neutralization, deodorization.

Аннотация: Ўсимлик мойларини рафинациялашнинг инновацион технологиялари, шунингдек, экстракция ва механик усуллар билан олинган хом ўсимлик мойларининг сифат кўрсаткичлари тақдим этилган. Глицерин ва ёғ кислоталари ўртасидаги реакция натижасида ўсимлик мойлари ҳосил бўладиган кимёвий таркиб ва арашмаларининг умумий шарҳи амалга оширилган. Ўсимлик мойларини рафинациялашга биологик фаол компонентларнинг таъсирини аниқлаш бўйича тадқиқотларнинг қисқача шарҳи берилган.

Аналитик шарҳ рафинациянинг икки тури: кимёвий ва физик рафинациялашни қиёсий таққослашга бағишланган.

Таянч сўзлар: кимёвий ва физик рафинациялаш, ўсимлик мойлари, ювиш ва қуритиш, оқартириш, парафинсизлантириш, нейтраллаш, ҳидсизлантириш.

Аннотация: Представлены иновационные технологии рафинации растительных масел, а также качественные характеристики сырых растительных масел, полученных экстракционным и механическими способами. Выполнен общий обзор химического состава и примесей растительных масел, образующихся в результате реакции между глицерином и жирными кислотами. Дан краткий обзор исследования по определению влияния рафинирования на биологически активные компоненты растительных масел.

Аналитической обзор посвящен сопоставительному сравнению двух видов рафинирования – химической и физической рафинации.

Ключевые слова: химическая и физическая рафинации, растительные масла, промывка и сушка, отбеливание, депарафинизация, нейтрализация, дезодорация.

ВВЕДЕНИЕ

Представлены новейшие технологии рафинации растительных масел, а также качественные характеристики сырых масел, полученных механическим и экстракционным способами. Как правило, за исключением рафинированных масел, нерафинированные масла не должны потребляться напрямую или входить в состав различных пищевых продуктов без технологической обработки (рафинации). Действительно, сырые масла, такие как соевое, рапсовое, пальмовое, кукурузное и подсолнечное масла, должны быть очищены или рафинированы перед употреблением. Цель такой обработки (химическая и физическая рафинация) состоит в том, чтобы получить лучшее качество, более приемлемый внешний вид (прозрачность), более легкий запах и цвет, более длительную стабильность и хорошую безопасность за счет удаления загрязняющих веществ при минимальных потерях масла во время обработки. Однако проблема заключается в том, что при рафинировании удаляются некоторые

необходимые питательные вещества и часто образуются другие нежелательные соединения, такие как 3-МСПД-эфир и трансжирные кислоты. Эти соединения напрямую влияют на уровень безопасности рафинированного масла. Физическая рафинация имеет ряд преимуществ перед химической.

Растительные масла и жиры являются важными составляющими пищевых продуктов и неотъемлемыми компонентами нашего повседневного рациона [1]. Растительные масла получают путем механического удаления или экстракции растворителем масличных семян (соевых бобов, рапса, подсолнечника и т. д.) или масличных фруктов, таких как пальма и олива [2]. Растительные масла обычно содержат триглицериды (около 98 г/100 г) [3], триэфиры, образующиеся в результате реакции между глицерином и жирными кислотами, и другие вещества в меньшей пропорции (рис. 1) [4]. Некоторые из них, такие как диглицериды, витамины, фитостеролы, токоферолы и полифенолы, имеют важные преимущества для здоровья человека [5, 6], и поэтому их не следует удалять во время обработки. Другие соединения, известные своим негативным влиянием на качество и стабильность масел, включают свободные жирные кислоты, неомыляемые вещества, воски, пигменты, твердые примеси (в основном волокна), продукты окисления (пероксиды, альдегиды, кетоны, спирты и окисленные жирные кислоты) (рис. 1) [7, 8].

Эти соединения не токсичны, но их присутствие в маслах нежелательно, так как они влияют на стабильность и сенсорную приемлемость потребителей. Действительно, эти молекулы могут придавать неприятный вкус и запах и влиять на функциональные свойства масла [9, 11]. Растительные масла также могут содержать некоторые загрязнители: пестициды, микроэлементы, ароматические углеводороды минерального масла (АУММ), афлатоксины, диоксины, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [12, 13] и следы органических растворителей [14, 15].



Рис. 1. Химический состав и примеси растительных масел.

Происхождение этих загрязняющих веществ можно объяснить средой, в которой выращивают масличные культуры, транспортируют и хранят семена, перерабатывают и хранят сырые масла [15]. В настоящее время как потребители, так и пищевая промышленность испытывают глобальное давление в отношении качества рафинированного масла, чтобы оно соответствовало установленным спецификациям безопасности пищевых продуктов [16, 17]. Масло должно быть без запаха и довольно нейтрального вкуса, прозрачным и бесцветным, не содержать примесей [10]. Обработка, которая устраняет нежелательные и токсичные компоненты в сыром масле, известна как «рафинация» [9]. Рафинация практически обязательна для сырых масел, которые нельзя употреблять в качестве масел первого отжима, чтобы получить продукт с привлекательным внешним видом, нейтральным вкусом и большей устойчивостью к

окислению. Кроме того, он позволяет получать масла, более подходящие для различных промышленных применений, и избавляться от нежелательных веществ, таких как остатки пестицидов, следы металлов, полициклические ароматические углеводороды, диоксины и продукты модификации, а также минимизировать потери масла при переработке (табл. 1) [11].

Хотя рафинация продлевает срок годности масла, она имеет ряд недостатков. Одним из основных недостатков является потеря веществ, ответственных за полезные для здоровья фармацевтические свойства и технологический интерес масел, – таких, как токоферолы, фосфолипиды, сквален, полифенолы и фитостеролы [5, 18]. Другим заметным недостатком рафинирования является образование нежелательных соединений, – таких, как глицидиловый эфир, 3-МХПД-эфиры [19], вредные трансжирные кислоты [5, 20] и полимерные триацилглицеролы [21]. Они могут напрямую влиять на уровень безопасности рафинированных масел.

Таблица 1

Нежелательные компоненты масла, удаляемые при рафинировании

Компонент	Источник	Эффект
Свободные жирные кислоты	Гидролиз триглицеридов	(i) Пробовать, дымиться при нагревании (ii) Гидролиз
Фосфатиды (фосфолипиды)	Природные соединения	(i) Облачный аспект (ii) Депозит остатка в масляных ароматизаторах (iii) Темный цвет при нагреве
Продукты окисления	Окисление ненасыщенных кислот	(i) Нежелательные вкусы (ii) Стабильность (iii) Цвет - питание
Вкусы	Природные соединения семян, автоокисление	(i) Пахучие компоненты (ii) Вкусы
Воски и пигменты	Натуральные компоненты семян	(i) Пахучие компоненты (ii) Вкусы
Металлы (железо и медь)	Технологическое загрязнение	(i) Катализаторы окисления (ii) Стабильность
Химические загрязнители Тяжелые металлы Пестициды Микотоксины Диоксины	Загрязнение при хранении, транспортировке и переработке	(i) Безопасность токсичности

Несколько исследований было посвящено определению влияния рафинирования на второстепенные биологически активные компоненты, – такие, как стеролы и токоферолы. Действительно, Верхе и другие [22] обнаружили потерю стеролов на уровне 10-32% (физическая очистка) и 13-31% (химическая очистка). Аналогичная тенденция отмечена теми же авторами в отношении токоферолов физической (7,7–76,5 г/100 г) и химической очистки (26,8–79,4%). Так, токоферолы существенно снижаются в растительных маслах и напрямую влияют на снижение срока годности масел и пищевую ценность [20, 22]. В этом контексте такой процесс рафинации сырых масел следует проводить с целью удаления нежелательных соединений и предотвращения наименьшего возможного повреждения желательных компонентов [14, 23]. Также важно свести к минимуму количество масла и снизить уровень вредных соединений, – таких, как 3- МХПД-эфиры [19, 23] и вредные для здоровья трансжирные кислоты [5].

Настоящий обзор направлен на сравнение двух основных промышленных технологий, используемых для рафинации растительных масел, а именно: химической рафинации и физической рафинации. Химическая очистка удаляет свободные жирные кислоты путем нейтрализации соды. Физическая очистка устраняет нежелательные соединения (раскисление) путем перегонки в высоком вакууме с инъекцией пара [10].

Химическая очистка масел

Химическая очистка является традиционным методом, используемым с древних времен. Его можно использовать для всех жиров и масел, даже если они слегка разложились. Каждый этап процесса очистки имеет определенные функции по удалению некоторых нежелательных соединений. Химическая очистка включает шесть процессов:

- дегуммирование с целью устранения фосфолипидов и слизистых камеди [27];
- нейтрализация, позволяющая удалять свободные жирные кислоты (СЖК), фосфолипиды, металлы и хлорофиллы [23, 28];
- мойка и сушка для устранения остатков мыла и воды;
- отбеливание направлено на удаление пигментов, пероксидов и остатков как жирных кислот, так и солей [23, 27];
- основной целью депарафинизации является удаление парафинов в случае масел, богатых парафинами [29];
- завершающей стадией химической очистки является дезодорация, позволяющая удалить летучие вещества, каротиноиды и свободные жирные кислоты [30, 32].

Однако химическая очистка имеет несколько недостатков, поскольку на каждом этапе процесса также удаляются определенные биологически активные молекулы. Они состоят в основном из токоферолов и полифенолов, которые могут действовать как антиоксиданты [33]. Аналогичным образом, химическая очистка требует более высоких затрат и может привести к выбросу загрязняющих стоков.

Дегуммирование

Дегуммирование является важным этапом в процессе рафинации растительных масел [9]. Это позволяет устранить «камеди» или «слизь», состоящие в основном из фосфолипидов из сырого масла, а также такие соединения, как углеводы, белки и следы металлов [9, 34].

Фосфолипиды или фосфатиды естественным образом присутствуют в маслах. Эти соединения являются важными биохимическими интермедиатами в росте и функционировании растительных клеток [35]. Фосфатидилхолин, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин и фосфатидилинозитол являются основными типами фосфолипидов [33]. В целом растительные масла содержат два типа фосфолипидов: гидратируемые и негидратируемые [35–37]. Эти соединения могут улавливать ионы металлов (медь+железо) и предотвращать их каталитическую активность, связанную с образованием свободных радикалов в сыром масле [38]. Более того, присутствие этих соединений в сыром масле создает множество проблем при хранении и переработке. Фосфолипиды часто связаны с тяжелыми металлами, которые являются катализаторами в реакциях окисления и иногда могут действовать как прооксиданты в растительных маслах [25]. Неполное удаление богатых фосфором компонентов при щелочной нейтрализации создает ряд последующих трудностей рафинирования, приводящих к образованию темной окраски, оседающей при хранении [39]. Поэтому их удаление из сырого масла является обязательным. Действительно, стадия рафинирования состоит из удаления всех соединений, способных стать нерастворимыми в результате гидратации (фосфолипиды, гликолипиды, белки и т. д.) [40].

Существует четыре типа процессов рафинирования, а именно: водное рафинирование, кислотное рафинирование, сухое рафинирование и ферментативное рафинирование. Химическая очистка обычно начинается со стадии рафинирования [34]. Кондиционирование перед рафинированием заключается в смешивании масла с небольшим количеством кислоты, такой как фосфорная или лимонная кислота, для диссоциации негидратируемых фосфолипидов [34]. Для некоторых масел предварительно можно провести первое рафинирование водой для удаления гидратируемых фосфолипидов [26, 38]. Восстановленные камеди представляют собой лецитин-сырец [10].

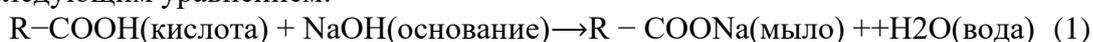
Процесс сухого рафинирования рекомендуется для масел с низким содержанием фосфолипидов. В этом методе используется концентрированная кислота (фосфорная или лимонная) в сочетании с отбеливающей землей (от 1 до 3 г/100 г). Кислоту (0,05-1,2 г/100 г) диспергируют в масле при 353°K (80°С). Эта кислота диссоциирует негидратируемые фосфатиды на фосфатидную кислоту, которая удаляется центрифугированием. Оставшееся количество дополнительно поглощается отбеливающей землей. Сухое рафинирование было разработано для пальмового, косточкового и кокосового масел, содержащих небольшое количество фосфолипидов. Процесс рафинирования смолы сочетает стадию кислотного рафинирования с процессом отбеливания, что исключает добавление воды и центрифугирование камеди. Этот метод осуществляется при температуре от 393 до 413°K (120-140°С) при пониженном давлении. Его основным преимуществом является отсутствие образования водных стоков, за исключением того, что вода используется в вакуумной системе.

Новейший процесс рафинирования – ферментативное рафинирование, которое дает много преимуществ. Ферментативная очистка представляет собой разновидность биотехнологического процесса, в котором фосфолипаза, особенно фосфолипаза С, превращает негидратируемые фосфолипиды в лизофосфолипиды [9, 41]. Эти компоненты нерастворимы в масле и должны быть удалены центрифугированием [42]. Ферментативное рафинирование – относительно новая технология, появившаяся за последние 20 лет. Впервые об этом процессе сообщили в 1990-х годах Рём и Лурги со ссылкой на проект «Процесс EnzyMax» [31, 43]. Фермент использовали для гидролиза негидратируемых фосфолипидов в их гидратируемую форму [31, 44, 45]. Во время процесса сырое масло предварительно обрабатывается комбинацией лимонной кислоты и каустической соды. Затем его смешивают с водой и ферментом (Lecitase Ultra) с использованием миксера с большими сдвиговыми усилиями. Это создает очень стабильную эмульсию, которую можно разрушить центрифугированием, а затем разделить на фосфолипиды и слизистые материалы из масла [45, 47]. Ферментативное рафинирование — это уникальный процесс, сильно отличающийся от кислотного рафинирования. Действительно, как гидратируемые, так и негидратируемые фосфолипиды, присутствующие в масле, гидролизуются до соответствующих лизофосфолипидов [41].

Нейтрализация

Содержание свободных жирных кислот выражается в г/100 г олеиновой кислоты, за исключением некоторых масел, таких как пальмовое масло, где оно исчисляется в г/100 г пальмитиновой кислоты, а также кокосовое и пальмоядровое масла, где оно измеряется в г/100 г лауриновой кислоты. Кислотность зависит от природы масла, которое, в свою очередь, зависит от его географического происхождения, сбора урожая, условий измельчения семян и продолжительности хранения [48]. Она колеблется от значения ниже 0,7 до 10 г/100 г для некоторых особо разложившихся масел.

Растительные масла, содержащие высокий процент свободных жирных кислот (путем гидролиза и/или окисления), должны быть очищены, чтобы их можно было употреблять в пищу [49]. Присутствие этих соединений в сыром масле создает много проблем при хранении и приводит к нежелательному цвету и запаху конечного продукта [6, 25]. Свободные жирные кислоты влияют на химическое качество и органолептическую нестабильность масла [5]. Было разработано множество методов удаления жирных кислот для повышения ценности деградированных растительных масел. Некоторые из них включают химическую очистку с нейтрализацией едким натром и физическую очистку на основе перегонки с водяным паром [49, 50]. При химической очистке масло обрабатывают раствором щелочи (каустической соды), который реагирует со свободными жирными кислотами (СЖК), присутствующими в соответствии со следующим уравнением:



и превращает их в мыло [40, 51].

Кроме того, если нейтрализация выполнена неправильно, каустическая сода может не только нейтрализовать жирные кислоты (что является желаемой целью), но и воздействовать на нейтральное масло в форме так называемого «паразитического» омыления, что также снижает выход согласно уравнению (2), особенно при низкой кислотности сырого масла. Следовательно, концентрацию и дозировку каустической соды необходимо рассчитывать на основе свободных жирных кислот рафинированного масла для оптимальной нейтрализации.



С экономической точки зрения нейтрализация каустической содой не может применяться к маслам, имеющим процентное содержание свободных жирных кислот более 15 г/100 г, поскольку потеря нейтрального масла в мылах становится очень значительной [49].

Кроме того, на этом этапе могут быть удалены другие соединения: – это избыток фосфорной кислоты, остаточные белки, остаточные камеди, углеводы, продукты окисления свободных жирных кислот, следы металлов и пигменты [52], облегчающие отбеливание и дезодорацию. Кроме того, часть некоторых биоактивных молекул в масле, которые могут действовать как антиоксиданты (такие, как токоферолы и полифенолы) также удаляются.

Образовавшееся мыло обычно нерастворимо в масле. Следовательно, его можно легко механически отделить от масла на основе разницы в удельной массе между мылом и нейтральным маслом. Отделенное масло затем промывают водой для удаления мыла, раствора щелочи и других примесей [52], чтобы подготовить его к процессу обесцвечивания или дезодорации.

Соапстоки довольно щелочные (pH=10–11) [53]. Они содержат натриевое мыло и каустическую соду, а также воду, соль, фосфаты натрия, камеди, перенесенное нейтральное масло, красители, побочные продукты окисления и различные загрязняющие вещества. Этот остаток называют остаточными олеинами [54], которые обрабатывают и валоризируют в специальной установке.

Соапстоки имеют множество конечных применений. К ним относятся применения в липохимии [34, 43], в качестве альтернативного сырья для производства биодизеля [55] и в качестве ингредиента в кормах для животных [56].

Промывка и сушка

Эта операция устраняет щелочные вещества, присутствующие в масле, на выходе из нейтрализатора (каустическая сода и избыток мыла), а также следы последних металлов и фосфолипидов и другие примеси. Сырое масло должно быть хорошо подготовлено. В противном случае могут образоваться большие эмульсии, и часть мыла не будет устранена. Вода для промывки должна быть как можно более горячей — от 358 до 363°K (85-90°С) — и составлять 5-15% обработанного масла в зависимости от того, выполняется ли операция в одну или две стадии. Предпочтительно использовать умягченную воду, а промывную воду следует регулярно брать для визуального контроля количества уносимого жира (после естественного сцеживания или, что еще лучше, после центрифугирования). Масло, очищенное от смол, следов соапстока и других примесей, прокачивается через пластинчатый теплообменник, где нагревается паром. Затем его направляют в центробежный смеситель для смешивания с водой и дальнейшего центрифугирования в центрифуге для промывки водой. После такой обработки промытое водой масло высушивают с помощью вакуумной сушилки до тех пор, пока уровень влажности масла не упадет ниже 0,1%. За этим этапом следует отбеливание.

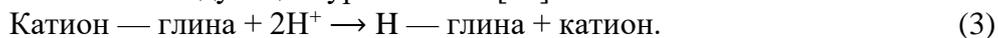
Влага, присутствующая в масле, промытом водой, может быстро засорить фильтры, особенно в присутствии мыла.

Отбеливание

Отбеливание является важным этапом в процессе очистки масел [57, 58], которому обычно предшествуют процессы рафинирования, нейтрализации и сушки. Отбеливание

представляет собой сложный физико-химический процесс, применяемый при рафинировании растительных масел. Целью отбеливания (или обесцвечивания) является снижение уровня цветных пигментов (каротиноидов и хлорофиллов). Он также дополнительно удаляет остаточные следы фосфатидов, мыла, фосфолипидных загрязнителей, продуктов перекисного окисления липидов и других примесей [24, 59]. Наконец, это косвенно влияет на цвет дезодорированного масла. Для отбеливания применяют адсорбционные отбеливающие глины, активированный уголь, специальный кремнезем или их комбинацию [57]. Отбельная земля является наиболее популярным адсорбентом для обесцвечивания масла и наиболее широко используемым адсорбирующим материалом в масло – жировой промышленности [57, 58, 60]. Отбеливающая глина предпочтительнее других адсорбентов, – таких, как продукты на основе кремнезема и активированного угля, из-за ее низкой стоимости и относительно высокой адсорбционной способности [58, 60]. Действительно, бентонит является наиболее предпочтительной отбеливающей глиной, используемой в масло – жировой промышленности [58].

Как правило, активированная земля не обладает отбеливающими свойствами в своем естественном состоянии. Их химический состав не указывает на то, что они могут быть активированы. Действительно, активация представляет собой превращение силикатов в коллоидный кремнезем, обладающий важной адсорбирующей способностью. Активация представляет собой химическую реакцию сильной неорганической кислоты (серной или соляной) при температуре от 353°K (80°С) до 403°K (130°С). Химическая обработка существенно изменяет их текстурные характеристики [61]. Сильные кислоты действуют, замещая катионы протонами, при этом заметно увеличивая адсорбирующую поверхность. Качество земли зависит от количества и природы используемой кислоты, времени контакта и температуры [59, 62]. Степень отбеливания зависит от уровня замещения катионов ионами водорода кислоты в структуре глины в соответствии со следующим уравнением [62]:



Из соображений контроля затрат серная кислота предпочтительнее соляной кислоты. Новые данные показали, что другие кислоты (главным образом фосфорная, уксусная и щавелевая) могут быть использованы для активации бентонитовой глины для удаления органических красителей (Mordant Red 73) [63]. Кроме того, активируемую кислотой отбельную землю иногда называют бентонитом. На заключительном этапе активированную землю промывают для максимально возможного удаления кислоты и солей металлов, образующихся в результате действия кислоты. Затем их сушат и измельчают.

Другим важным адсорбентом (порошок или гранулы) в процессе отбеливания является активированный уголь; это идеальный адсорбент для удаления нежелательного цвета или других органических загрязнителей, таких как полициклические ароматические углеводороды, бензо(а)пирен, бензо(а)антрацен, бензо (b) флуорантен и хризен [64]. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой класс универсальных химических загрязнений растительных масел [65]. С другой стороны, активированный уголь также удаляет остатки некоторых полиароматических углеводородов минеральных масел [57], а также других продуктов.

Давно используемые в сахарной промышленности, исследования адсорбирующих свойств активированных углей восходят к Первой мировой войне, когда они использовались в противогазах. Таким образом, активированный уголь получают из различных углеродосодержащих веществ. Активированный уголь содержит от 95 до 98 г/100 г угля и отличается своей пористостью. Допускается, что удельная поверхность 1 г активированного угля достигает от 600 до 1000 м². Активация развивает капиллярную структуру и очищает поры, закупоренные смолами. Приготовление активированного угля включает две основные стадии. Первый – карбонизация, представляющая собой термическое разложение (при температуре около 1073°K (800°С)) основных материалов в инертной атмосфере, а второй – активация

карбонизированных продуктов. Эта активация может осуществляться путем физической [66, 67] или химической обработки [68] с целью увеличения диаметра мелких пор и создания новых пор.

Обычный метод отбеливания происходит за счет адсорбции пигментов на адсорбирующем материале. Как правило, когда абсорбент контактирует с маслом, абсорбент притягивает к своей поверхности окрашенные пигменты и другие соединения, которые необходимо удалить. Притяжение конденсирует молекулы и они образуют оболочку, внутри которой концентрация адсорбированного вещества в масле отличается от начальной концентрации. Уравнения Ленгмюра (4) и Фрейндлиха (5) теоретически дают адсорбционную емкость [58]:

$$\frac{Xe}{(x/m)} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a} \cdot Xe, \quad (4)$$

$$\left(\frac{x}{m}\right) = N \cdot \log(Xe) + \log(K), \quad (5)$$

где m – количество адсорбента, x – количество адсорбированного вещества, Xe — количество остаточного растворенного вещества (остаточное количество при равновесии), a и b – константы Ленгмюра, K и N – константы Фрейндлиха [58].

Когда достигается равновесие, абсорбент больше не действует на масло; он просто обесцветился. Процесс отбеливания проводят при контактной температуре 353–393 °К (80–120 °С) в вакууме в течение 20–40 мин [62]. Обычно обработка проводится под небольшим вакуумом, чтобы предотвратить окисление, усиленное дисперсией масла на частицах земли.

Количество используемого адсорбента колеблется от 0,1 до 3 г/100 г в зависимости от качества сырой масле. Тем не менее, другие отбеливающие материалы с более высоким процентным содержанием могут использоваться для удовлетворения требований к окончательному цвету [62].

Предварительно обработанное масло нагревают до 363–383 К (90–110°С) в вакууме, а затем энергично смешивают в отбеливателе с адсорбентом (отбеленной землей и/или активированным углем). После выдержки в течение 20–40 мин смесь «масло-адсорбенты» фильтруют. Использовались только фильтры при отделении «масло-адсорбент», потому что центрифужный процесс не подходит для этого разделения. Следовательно, необходимы короткое время фильтрации, эффективная фильтрация и минимизация задержки масла на адсорбенте. После этой фильтрации масло готово к процессу дезодорации.

Депарафинизация или зимняя обработка

Воски представляют собой сложные эфиры длинноцепочечных первичных спиртов и длинных жирных кислот. Эти кислоты мало растворимы в маслах, тугоплавки и обычно кристаллизуются в зимний период при низкой и комнатной температуре [29]. Воск обычно не оказывает негативного влияния на функциональность растительного масла. Присутствие воска влияет на качество масла, что придает ему мутный вид, особенно в зимний сезон. Его мутный вид обусловлен осаждением растворенных восков.

Процесс депарафинизации также называют зимней обработкой. Термин «винтеризация» появляется потому, что зимой, когда температура низкая, воски, присутствующие в масле, кристаллизуются, что придает маслу мутный вид.

Этот процесс касается нескольких типов масел, богатых восками, таких как рисовые отруби, канола, масло зародышей кукурузы, подсолнечное [29] и оливковое жмых [70].

Процесс депарафинизации включает три основных этапа обработки. В первом отбеленное масло нужно нагреть до 328°К (55°С), чтобы убедиться, что масло полностью жидкое. Во-вторых, масло медленно охлаждается до 283–288 К (10–15°С). В идеале охлажденное масло выдерживают при этой температуре несколько часов. На третьем этапе, после завершения кристаллизации, охлажденное масло перекачивается в фильтрующую машину для отделения парафина от растительного масла. Фильтрация дает прозрачное жидкое масло и побочный продукт воска.

Дезодорация

Последний этап рафинирования включает высокую температуру и требует большой осторожности. Дезодорированное масло лишено всякого вкуса, даже приятного. Дезодорация представляет собой простой процесс дистилляции [31]. Эта операция позволяет удалить свободные жирные кислоты и удалить запахи, различные привкусы, примеси (пестициды, легкие полициклические ароматические углеводороды и другие летучие компоненты) [30, 32]. Дезодорация также удаляет остатки насыщенных углеводородов минерального масла и ароматических углеводородов минерального масла [71].

С другой стороны, дезодорация имеет и другие негативные последствия. Среди них на этом этапе могут быть удалены важные биологически активные молекулы, такие как токоферолы, сквален, стеролы и полифенолы [30]. Наиболее важными являются разрушение некоторых основных питательных веществ; нежелательные побочные реакции, такие как цис-транс-изомеризация (двойная связь изомеризуется из цис в транс) [5, 21], конъюгация и полимеризация [72]. Кроме того, иногда образуются другие нежелательные соединения, такие как сложные эфиры 3-МХПД [19, 72]. Последний был идентифицирован как новый класс загрязнителей масло жировой промышленности [73].

Тщательное выполнение этого процесса также улучшает стабильность и цвет масла, сохраняя при этом его пищевую ценность. Дезодорация представляет собой перегонку с водяным паром в вакууме [31]. Он не требует технологических вспомогательных средств и происходит путем простого впрыска водяного пара в масло. Процесс включает пропускание пара через слой масла, удерживаемые в тарелках, и нагрев до высоких температур 453–513 К (180–240°C) с помощью парового котла высокого давления. Используя очень высокий вакуум, от 2 до 8 мм рт. ст., процесс удаляет нежелательные запахи, вызванные альдегидами, кетонами, спиртами, короткоцепочечными жирными кислотами и термолабильными пигментами [31]. Это удаление паром вкуса и запаха веществ, которые являются более летучими, чем масло. Термодинамическое равновесие масла и растворенного вещества (вещества, выделяющего вкус) определяется законом Рауля:

$$\frac{P_{vo}}{P_v} = \frac{V}{H} \quad (6)$$

где P_{vo} – парциальное давление летучего компонента, растворенного при данной температуре, P_v – парциальное давление, которое этот компонент имел бы при той же температуре, V – количество молей летучих компонентов, H – количество молей масла.

Полученное масло затем кондиционируют в атмосфере азота для защиты от окисления [74]. Тщательное выполнение этих этапов обработки гарантирует, что полностью очищенные масла обладают хорошими органолептическими и физико-химическими свойствами.

Физическая рафинация

Процесс состоит из тех же стадий, что и при химическом рафинировании, за исключением процесса нейтрализации щелочью [30]. Разница между химической и физической рафинацией показана на рис. 2. Химическая рафинация заключается в удалении свободных жирных кислот путем добавления каустической соды и отделении мыла центрифугированием (механическое разделение) [29], в то время как при физической рафинации на последней стадии удаляются свободные жирные кислоты и другие соединения путем перегонки с водяным паром. Этот процесс также известен как паровая рафинация [29,32].

Таким образом, физическая рафинация сырой масле устраняет недостатки нейтрализации гидроксидом натрия [75]. Действительно, этот процесс, который считается экологически чистым, сводит к минимуму образование жидких стоков [29, 30]. Еще одно преимущество этого процесса по сравнению с химической рафинацией заключается в том, что он более экономичен (например, используется меньше химикатов, ниже инвестиционные затраты, меньше энергозатрат и выше выход) [30, 32].

Однако этот процесс подходит не для всех типов масле, поскольку он сверхчувствителен к качеству сырой масле [30, 32]. Действительно, для масел с повышенной кислотностью применяют физическую рафинации [75]. Принимая во внимание содержание фосфолипидов, Дюмон и Нарине [32] предложили два физических процесса рафинирования в зависимости от содержания фосфолипидов в неочищенном масле.

Как правило, физическое рафинирование включает в себя следующие три основных этапа обработки:

- дегуммирование для удаления фосфатидов;
- отбеливание и фильтрация для удаления цветных пигментов;
- дезодорация позволяет удалить свободные жирные кислоты и другие летучие соединения.

Иногда процесс депарафинизации добавляют для типов масел, богатых восками (например, жирные кислоты с низкой растворимостью в маслах и тугоплавкие сложные эфиры жирных спиртов), таких как кукурузное, рисовое, рапсовое и подсолнечное масла [29]. Принцип физического рафинирования включает следующие три важных шага. Первый этап заключается в обработке масла фосфорной кислотой в процессе химической очистки короткой смеси. Для дегуммирования это самый важный этап, и его нужно выполнять осторожно [31, 43].

Для оценки эффективности рафинирования для данного образца рафинированного масла был разработан аналитический тест под названием «Эффективность дегуммирования». Этот тест определяется по следующей формуле: «Эффективность дегуммирования»

$$\left(\frac{g}{100g}\right) = \frac{P_0 - P_d}{P_0} * 100, \quad (7)$$

где P_0 – фосфолипиды (ч/млн) в сыром масле, а P_d – фосфолипиды (ч/млн) в рафинированном масле.

Отбеливание (или обесцвечивание) — второй этап. Цель та же, что и у химической рафинации. Основной целью отбеливания является снижение уровня некоторых цветных пигментов (каротиноидов и хлорофиллов), но оно также дополнительно удаляет остатки следов фосфатидов, следы фосфолипидов, продукты перекисного окисления липидов и другие примеси [26, 74, 76]. Затем масло смешивают с активированной кислотой отбеливающей землей или другим адсорбентом. Стандартная температура процесса отбеливания составляет 368–378°K (95–108°С). Затем отработанный адсорбент вместе с некоторыми осажденными каротиноидами и другими примесями удаляют фильтрованием. После этого масло готово к дезодорации.

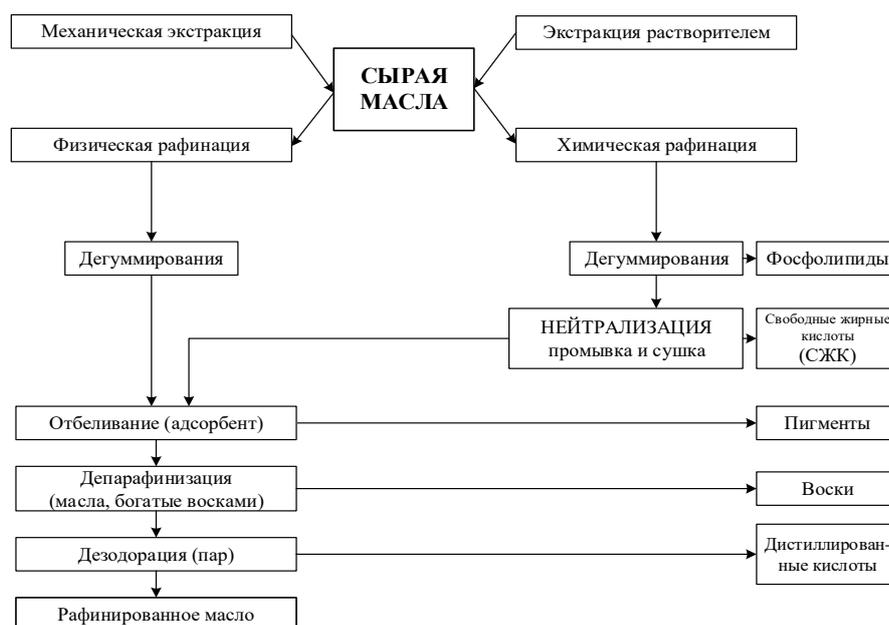


Рис. 2. Процесс химического и физического рафинирования сырого масла.

Последним этапом физической очистки масел является раскисление и дезодорация. Масла дезодорируют в условиях, описанных выше для химической рафинации.

Процесс дезодорации преследует три основные цели:

Удаление летучих компонентов, таких как свободные жирные кислоты, различные привкусы, загрязнители (пестициды, легкие полициклические ароматические углеводороды и т.д.). Однако он может частично элиминировать некоторые биологически активные компоненты (токоферолы, стеролы и др.)

Термическое отбеливание цветных пигментов и пероксидов

Таблица 2

Преимущества и недостатки химического и физического рафинирования

	Физическая рафинация	Химическая рафинация
Преимущества	(i) Низкие инвестиционные затраты (ii) Меньше побочных продуктов (iii) Меньше потребляемой энергии (iv) Используется меньше химикатов (v) Экологически чистый (vi) Масло с улучшенным выходом	(i) Простой рабочий процесс (ii) Эффективный процесс устраниения СЖК
Недостатки	(i) Подходит не для всех типов масел (ii) Требуется высокая температура и вакуум (iii) Может образовывать нежелательные продукты	(i) Производство побочных продуктов (ii) Дорогой процесс (iii) Удаляет высокий процент масла (iv) Может образовывать нежелательные продукты

Для получения лучшего качества, более приемлемого внешнего вида и большей стабильности вкуса в течение срока годности.

Процесс дезодорации полностью определяется четырьмя технологическими параметрами: количеством отпарного пара, временем, давлением и температурой. Дезодорацию обычно проводят при высоких температурах ($>473^{\circ}\text{K}$) ($>200^{\circ}\text{C}$) при низком вакуумметрическом давлении. Использование высоких температур и вакуума часто приводит к образованию отрицательных побочных продуктов. Влияние условий процесса на стандартные параметры качества и пищевую ценность масла подробно описано в литературе [5, 19, 71, 72]. В заключение можно сказать, что физическая рафинация дает ряд значительных преимуществ по сравнению с химической рафинацией растительных масел (табл. 2).

Заключение

Хорошее понимание химии пищевых масел наряду с их переработкой очень важно для определения качества продукта как для промышленности, так и для потребителей. Целью обоих типов очистки является получение лучшего качества, более приемлемого внешнего вида (прозрачности), более легкого запаха или цвета, большей стабильности и хорошей безопасности за счет удаления загрязняющих веществ и продуктов окисления СЖК. Проблема в том, что большинство этих процессов также удаляют вещества, которые способствуют полезным для здоровья свойствам масел. Это напрямую влияет на стабильность рафинированных пищевых масел. Следует разработать эффективные процессы очистки сырой масле, чтобы удалить нежелательные соединения, в то же время нанося минимально возможный ущерб интересующим компонентам и не создавая более высоких уровней нежелательных соединений.

References

1. Brahmi, F., Haddad, S., Bouamara, K. et al. (2020). Comparison of chemical composition and biological activities of Algerian seed oils of *Pistacia lentiscus* L., *Opuntia ficus indica* (L.) mill. and *Argania spinosa* L. skeels. *Industrial Crops and Products*, 151, 112456.
2. Vidrih, R., Vidaković, S., Abramović, H. (2010). Biochemical parameters and oxidative resistance to thermal treatment of refined and unrefined vegetable edible oils. *Czech Journal of Food Sciences*, 28(5), 376-384.

3. Ying, Q., Rudzinska, M., Grygier, A., Przybylski, R. (2020). Determination of triacylglycerols by HTGC-FID as a sensitive tool for the identification of rapeseed and olive oil adulteration. *Molecules*, 25(17), 38-81.
4. Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V.M., Surendhar, A., Irumarimurugan, M., Kannadasan, T. (2013). Recent strategy of biodiesel production from waste cooking oil and process influencing parameters: a review. *Journal of Energy*, 2013, 926392, 10 p.
5. Gharby, S., Guillaume, D., Elibrahimi, M., Charrouf, Z. (2021). Physico-chemical properties and sensory analysis of deodorized argan oil. *ACS Food Science & Technology*, 1(2), 275-281.
6. Chew, S.C., Tan, C.P., Long, K., Nyam, K.-L. (2016). Effect of chemical refining on the quality of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) seed oil. *Industrial Crops and Products*, 89, 59-65.
7. Gharby, S., Harhar, H., Mamouni, R., Matthaus, B., Ait, E.H. Addi and Charrouf, Z. (2016). Chemical characterization and kinetic parameter determination under rancimat test conditions of four monovarietal virgin olive oils grown in Morocco. *Ocl*, 23(4), A401 p.
8. Aliyar-Zanjani, N., Piravi-Vanak, Z., Ghavami, M. (2019). Study on the effect of activated carbon with bleaching earth on the reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bleached soybean oil. *Grasas y Aceites*, 70(2), 304 p.
9. Lamas, D.L., Constenla, D.T., Raab, D. (2016). Effect of degumming process on physicochemical properties of sunflower oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 6, 138-143.
10. Chew, S.C., Nyam, K.L. (2020). Refining of edible oils. *Lipids and Edible Oils*, 213-241.
11. Evrard, J., Pages-Xatart-Pares, X., Argenson, C., Morin, O. (2007). Procèdes d'obtention et compositions nutritionnelles des huiles de tournesol, olive et colza. *Cahiers de Nutrition et de Dietetique*, 42.
12. Sanchez-Arevalo, C.M., Olmo-Garcia, L., Fernandez- Sanchez, J.F., Carrasco-Pancorbo, A. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils: an overview on sample preparation, determination strategies, and relative abundance of prevalent compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(6), 3528-3573.
13. Zio, S., Cisse, H., Zongo, O. et al. (2020). The oils refining process and contaminants in edible oils: a review. *Journal of Food Technology Research*, 7(1), 9-47.
14. Chew, S.C., Tan, C.P., Nyam, K.L. (2017). Application of response surface methodology for optimizing the deodorization parameters in chemical refining of kenaf seed oil. *Separation and Purification Technology*, 184, 144-151.
15. Lacoste, F. (2014). Undesirable substances in vegetable oils: anything to declare?. *Ocl*, 21(1), A103-A109.
16. Bonwick, G.A., Birch, C.S. (2019). European regulation of process contaminants in food in Mitigating Contamination from Food Processing, Royal Society of Chemistry, 1-16.
17. Programme Mixte FAO/OMS Sur Les Normes Alimentaires, Commission Du Codex Alimentarius. Quarante-Deuxi`eme Session, CICG, Geneva, Switzerland, 2019.
18. Lucci, P., Bertoz, V., Pacetti, D., Moret, S., Conte, L. (2020). Effect of the refining process on total hydroxytyrosol, tyrosol, and tocopherol contents of olive oil. *Foods*, 9(3), 292-311.
19. Arris, F.A., Manan, W.N., Sajab, M.S. (2020). A revisit to the formation and mitigation of 3-chloropropane 1, 2-diol in palm oil production. *Foods*, 9(12), 1769 p.
20. Harhar, H., Gharby, S., Kartah, B., Pioch, D., Guillaume, D., Charrouf, Z. (2014). Effect of harvest date of *Argania spinosa* fruits on Argan oil quality. *Industrial Crops and Products*, 56, 156-159.
21. Fang, B., Zhang, M., Shen, Y.M. (2017). Importance of the higher retention of tocopherols and sterols for the oxidative stability of soybean and rapeseed oils. *Journal of Food Science & Technology*, 54(7), 1938-1944.
22. Verhe, R., Verleyen, T., Van Hoed, V., De Greyt, W. (2006). Influence of refining of vegetable oils on minor components. *Journal of Oil Palm Research*, 4, 168-179.
23. Ghazani, S.M., Marangoni, A.G.G. (2013). Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: a review. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 90(7), 923-932.
24. Gotor, A.A., Rhazi, L. (2016). Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review. *OCL*, 23(2), D207 p.
25. Chew, S.C., Ali, M.A. (2021). Recent advances in ultrasound technology applications of vegetable oil refining. *Trends in Food Science & Technology*, 116, 468-479.
26. Vaisali, C., Charanyaa, S., Belur, P.D., Regupathi, I. (2014). Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science and Technology*, 50(1), 13-23.
27. Ortega-Garcia, J., Gamez-Meza, N., Noriega-Rodriguez, J.A. al. (2006). Refining of high oleic safflower oil: effect on the sterols and tocopherols content. *European Food Research and Technology*, 223(6), 775-779.
28. Gharby, S., Hajib, A., Ibourki, M. et al. (2021). Induced changes in olive oil subjected to various chemical refining steps: a comparative study of quality indices, fatty acids, bioactive minor components, and oxidation stability kinetic parameters. *Chemical Data Collections*, 33, 100702.
29. Manjula, S., Subramanian, R. (2006). Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(7), 569-592.
30. Tasan, M., Demirci, M. (2005). Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining. *European Food Research and Technology*, 220(3-4), 251-254.
31. Hussain Sherazi, S.T., Mahesar, S.A., Sirajuddin, A. (2016). Vegetable oil deodorizer distillate: a rich source of the natural bioactive components. *Journal of Oleo Science*, 65(12), 957-966.

32. Dumont, M.J., Narine, S.S. (2007). Soapstock and deodorizer distillates from North American vegetable oils: review on their characterization, extraction and utilization. *Food Research International*, 40(8), 957-974.
33. Delgado, A., Al-Hamimi, S., Ramadan, M.F. et al. (2020). Contribution of tocopherols to food sensorial properties, stability, and overall quality. *Journal of Food Quality*, 2020, 8885865, 8 p.
34. Giriprasad, H.S.R., Goswami, M. (2013). Animal fat-processing and its quality control. *Journal of Food Processing & Technology*, 4(8).
35. Van Nieuwenhuyzen, W., Tomas, M.C. (2008). Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(5), 472-486.
36. Dijkstra, A.J. (2017). About water degumming and the hydration of non-hydratable phosphatides. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 119(9), 1600496-1600511.
37. Wibisono, Y., Nugroho, W.A., Chung, T.W. (2014). Dry degumming of corn-oil for biodiesel using a tubular ceramic membrane. *Procedia Chemistry*, 9, 210-219.
38. Zufarov, O., Schmidt, S., Sekretar, S. (2008). Degumming of rapeseed and sunflower oils. *Acta Chimica Slovaca*, 1(1), 321-328.
39. De, B.K., Patel, J.D. (2010). Effect of different degumming processes and some nontraditional neutralizing agent on refining of RBO. *Journal of Oleo Science*, 59(3), 121-125.
40. Issaoui, M., Delgado, A.M. (2019). Grading, labeling and standardization of edible oils. in *Fruit Oils: Chemistry and Functionality*, M. F. Ramadan, Ed., Springer, Cham, Switzerland.
41. Clausen, K. 2001. Enzymatic oil-degumming by a novel microbial phospholipase. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(6), 333-340.
42. Dijkstra, A.J. (2010). Enzymatic degumming. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(11), 1178-1189.
43. Yang, J.G., Wang, Y.-H., Yang, B., Mainda, G., Guol, Y. (2006). Degumming of vegetable oil by a new microbial lipase. *Food Technology and Biotechnology*, 44(1), 101-104.
44. Sadeghi, M. (2010). Purification of soybean oil with phospholipase A1. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 46(2), 132-137.
45. Sampaio, K.A., Zyaykina, N., Wozniak, B., Tsukamoto, J., Greyt, W.D., Stevens, C.V. (2015). Enzymatic degumming: degumming efficiency versus yield increase. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(1), 81-86.
46. Yang, B., Zhou, R., Yang, J.G., Wang, Y.H., Wang, W.F. (2008). Insight into the enzymatic degumming process of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 85(5), 421-425.
47. Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., Wang, X. (2014). The effect of ultrasound on enzymatic degumming process of rapeseed oil by the use of phospholipase A1. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(1), 142-148.
48. Gharby, S., Harhar, H., Farssi, M., Ait Taleb, A., Guillaume, D., Laknifli, A. (2018). Influence of roasting olive fruit on the chemical composition and polycyclic aromatic hydrocarbon content of olive oil. *Oils*, 25(3), A303 p.
49. Essid, K., Chtourou, M., Trabelsi, M., Frikha, M.H. (2009). Influence of the neutralization step on the oxidative and thermal stability of acid olive oil. *Journal of Oleo Science*, 58(7), 339-346.
50. Gertz, C., Parkash Kochhar, S. (2001). A new method to determine oxidative stability of vegetable fats and oils at simulated frying temperature. *Oleagineux, Corps Gras, Lipides*, 8(1), 82-88.
51. Ruiz-Mendez, M.V., Marquez-Ruiz, G., Dobarganes, M.C. (1997). Relationships between quality of crude and refined edible oils based on quantitation of minor glyceridic compounds. *Food Chemistry*, 60(4), 549-554.
52. Patel, V.R., Dumancas, G.G., Kasi Viswanath, L.C., Maples, R., Subong, B.J. (2016). Castor oil: properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights*, 9, 1-12.
53. Piloto-Rodríguez, V.S., Melo, E.A., Goyos-Perez, L. (2014). Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 287-301.
54. Pereda Marín, J., BarrigaMateos, F., Mateo, P.A. (2003). Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel. *Grasas y Aceites*, 54(2), 130-137.
55. Luxem F.J. (2008). Biocatalysis and bioenergy. in *Biodiesel from Acidulated Soapstock (Acid Oil)*, T. H. Ching and S. JeiFu, Eds., John Wiley, Hoboken, NJ, USA.
56. Haslenda, H., Jamaludin, M.Z. (2011). Industry to Industry Byproducts Exchange Network towards zero waste in palm oil refining processes. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(7), 713-718.
57. Monte, M.L., Pohndorf, R.S., Crexi, V.T., Pinto, L.A.A. (2015). Bleaching with blends of bleaching earth and activated carbon reduces color and oxidation products of carp oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(6), 829-836.
58. Liu, Y., Huang, J., Wang, X. (2008). Adsorption isotherms for bleaching soybean oil with activated attapulgite. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 85(10), 979-984.
59. Zschau, W. (2001). Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 103(8), 505-551.
60. Sabah, E., Çınar, M., Çelik, M.S. (2007). Decolorization of vegetable oils: adsorption mechanism of β -carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry*, 100(4), 1661-1668.

61. Amari, A., Gannouni, H., Khan, M., Almesfer, M., Elkhaleefa, A., Gannouni, A. (2018). Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Applied Sciences*, 8(11), 2302-2311.
62. Usman, M.A., Ekwueme, V.I., Alaje, T.O., Mohammed, A.O. (2012). Characterization, acid activation, and bleaching performance of ibeshe clay, lagos, Nigeria. *ISRN Ceramics*, 2012, 658508, 5 p.
63. Javed, S.H., Zahir, A., Khan, A., Afzal, S., Mansha, M. (2018). Adsorption of mordant red 73 dye on acid activated bentonite: kinetics and thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids*, 254, 398-405.
64. Gong, Z., Alef, K., Wilke, B.M., Li, P. (2007). Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 372-378.
65. Ma, Y., Shi, L., Liu, Y., Lu, Q. (2017). Effects of neutralization, decoloration, and deodorization on polycyclic aromatic hydrocarbons during laboratory-scale oil refining process. *Journal of Chemistry*, 2017, 7824761, 9 p.
66. Amzad, Hossain M., Salehuddin, S.M. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in edible oils by gas chromatography coupled with mass spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, 5(3), 391-396.
67. Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyachai, C. (2011). Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(3), 335-340.
68. Vargas, J.E., Gutierrez, L.G., Moreno-Pirajan, J.C. (2010). Preparation of activated carbons from seeds of *Mucuna mutisiana* by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 307-312.
69. Mohamed, A.R., Mohammadi, M., Darzi, G.N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1591-1599.
70. Omar, S., Girgis, B., Taha, F. (2003). Carbonaceous materials from seed hulls for bleaching of vegetable oils. *Food Research International*, 36(1), 11-17.
71. Siragakis, G., Antonopoulos, K., Valet, N., Spiratos, D. (2006). Olive oil and pomace olive oil processing. *Grasas y Aceites*, 57(1), 56-67.
72. Stauff, A., Schnapka, J., Heckel, F., Matissek, R. (2020). Mineral oil hydrocarbons (MOSH/MOAH) in edible oils and possible minimization by deodorization through the example of cocoa butter. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 122(7), 1900383.
73. Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H. (2005). Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(2), 203-212.
74. Cheng, Z., Liu, G., Wang, L. (2017). Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 3-281.
75. Di Giovacchino, L., Mucciarella, M.R., Costantini, N., Ferrante, M.L., Surricchio, G. (2002). Use of nitrogen to improve stability of virgin olive oil during storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79(4), 339-344.
76. Silva, S.M., Sampaio, K.A., Ceriani, R. et al. (2014). Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie Food Science and Technology*, 59(2), 1258-1264.