

DOROTA KOWALSKA, ELIZA GRUCZYŃSKA, MAGDALENA MASZEWSKA

## PROCESY TECHNOLOGICZNE I CHEMICZNE ODŚLUZOWYWANIA OLEJÓW ROŚLINNYCH

### Streszczenie

Do końca XIX wieku oleje roślinne nie były rafinowane, używano ich głównie do celów technicznych. Na skutek rozwoju i stosowania technologii ekstrakcyjnych w produkcji olejów surowych, metod katalitycznych w ich uwodornianiu (produkcja margaryny), jak również wymagań konsumentów dotyczących jakości olejów rafinacje stały się obecnie niemal obligatoryjne. Surowe oleje zawierają zmienne ilości zanieczyszczeń nieacyloglicerolowych (nietłuszczowych) określanych ogólnie jako „śluzy” lub fosfolipidy oraz innych, takich jak: wolne kwasy tłuszczowe, metale, pigmenty, woski, węglowodory. Do grupy fosfolipidów należą kwasy fosfatydowy i lizofosfatydowy, ich sole z różnymi kationami oraz połączenia kwasu fosfatydowego z choliną, etanoloaminą i inozytolem. Śluzy mają szkodliwy wpływ m.in. na barwę oleju, zapach i pienienie, co powoduje, że powinny być usuwane w tzw. procesach odśluzowywania oleju. W niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej wodnego i kwasowego odśluzowywania roślinnych olejów jadalnych będącego pierwszym etapem ich rafinacji. Omówiono podstawy technologii i interpretacji chemicznej stosowanych rozwiązań, tj. odśluzowań: wodnego, kwasowego, procesów „SOFT”, „TOP” oraz ich modyfikacji. Zwrócono szczególną uwagę na właściwości fizykochemiczne składników, mechanizmy molekularne oraz na zalety i wady stosowanych metod. Omówiono podstawy chemiczne uwadniania fosfatydylocholiny i fosfatydyloinozytolu, ograniczonego uwadniania fosfatydyloetanoloaminy i nieulegających hydratacji kwasu fosfatydylowego i jego soli z kationami wapnia, magnezu i żelaza. Omówiono chemiczne podstawy stosowania różnych kwasów i czynników chelatujących (EDTA) w procesach odśluzowywania.

**Słowa kluczowe:** oleje roślinne, fosfolipidy, odśluzowanie wodne i kwasowe, odśluzowanie SOFT i TOP

### Wprowadzenie

Produkowane do końca XIX wieku oleje roślinne w większości nie były rafinowane, stosowano je głównie do celów technicznych [13]. W takich przypadkach przy

---

*Dr D. Kowalska, dr hab. E. Gruczyńska, Katedra Chemii, dr M. Maszewska, Katedra Technologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159 C, 02-776 Warszawa. Kontakt: dorota\_kowalska@sggw.pl*

braku sprawdzonych i tanich metod głęboka rafinacja nie miała merytorycznego i ekonomicznego uzasadnienia. Ograniczono się zwykle do odfiltrowywania zanieczyszczeń stałych i wstępnego odwadniania. Jednakże niektóre z tak wytwarzanych olejów (z oliwek, pestek winogron, maku, orzechów) wykorzystywano jako oleje jadalne. Do tej pory funkcjonuje niewielki rynek olejów wytłaczanych „na zimno” z różnych nasion i owoców użytkowanych jako oleje jadalne [36, 49]. Niektóre z takich olejów w znacznej mierze ulegają samoistnej rafinacji ze względu na stosowanie dużych ilości wody wynikającej ze specyfiki technologii produkcji oleju surowego (oleje palmowy i oliwkowy) [17]. W takich układach łatwo uwadniane pochodne kwasów fosfatydowych jako nierozpuszczalne w oleju przechodzą do później oddzielanej warstwy wodnej. Rozwój ekstrakcyjnych metod produkcji oraz stosowanie metod katalitycznych w przetwórstwie olejów (uwodornianie olejów, produkcja margaryny) i wymagania konsumentów spowodowały opracowywanie i wdrażanie technologiczne zaawansowanych metod odśluzowywania oleju surowego oraz odpowiedniej aparatury jako pierwszego etapu rafinacji [46]. Właściwie przeprowadzone odśluzowanie wpływa na dalsze etapy rafinacji i bezpieczeństwo zdrowotne oleju [37].

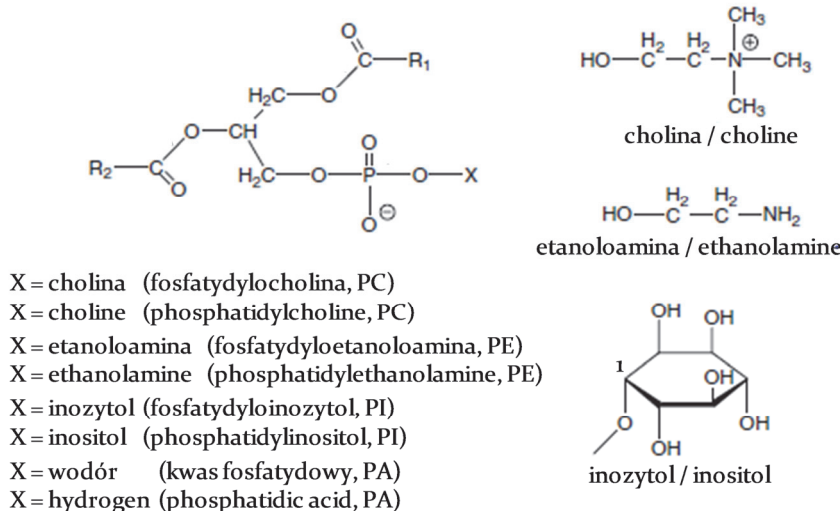
Skład jakościowy i ilościowy niepożądanych składników oleju zależy od jego rodzaju i technologii produkcji. Olej canola (kanadyjski olej rzepakowy – aktualnie produkowany z genetycznie zmodyfikowanych nasion *Brassica napus* L. i w mniejszej ilości z *Brassica rapa* L.) [23], o zawartości związanego kwasu erukowego  $< 0,1\%$  i glukozyolanów  $< 8,5\ \mu\text{M/g}$  w nasionach, zawiera takie mniejszościowe składniki, jak: wolne kwasy tłuszczowe (WKT), monoacyloglicerole (MAG), fosfolipidy, fitosterole, polifenole, triterpeny, tokoferole i tokotrienole, karoteny, chlorofile, pigmenty, węglowodany, białka, metale i metaloidy, woski, pozostałości pestycydów. Surowe oleje roślinne zawierają większość wymienionych składników, jak również inne specyficzne dla danego oleju związki chemiczne, np. chloroorganiczne czy związki zawierające siarkę [30, 40]. Obszerne informacje dotyczące niepożądanych składników oleju rzepakowego ze szczególnym uwzględnieniem fosfolipidów podają Ambrosewicz-Walacik i wsp. [1, 2]. Podobnie szeroko charakteryzowany jest olej z otrąb ryżowych [7], w przypadku którego podano ostatnio wyniki procedury optymalizacyjnej procesu odśluzowywania wodnego [20].

Celem przedstawionej pracy było dokonanie przeglądu literatury dotyczącej chemicznego odśluzowywania roślinnych olejów jadalnych jako pierwszego etapu w procesach ich rafinacji. Szczególną uwagę zwrócono na aspekty fizykochemiczne stosowanych rozwiązań technologicznych.

### **Organiczne związki fosforu – główne składniki śluzu surowych olejów roślinnych**

Kwasy fosfatydowe (PA), ich sole oraz organiczne pochodne PA, w szczególności glicerofosfolipidy (rys. 1), a także związki białkowe i węglowodanowe tworzą tzw.

śluzu (ang. *gums*) usuwane z surowego oleju roślinnego w toku jego rafinacji. Operacje te stanowią zwykle pierwszy etap procesów rafinacyjnych.



Rys. 1. Struktura chemiczna fosfatydów i kwasu fosfatydowego  
 Fig. 1. Chemical structures of phosphatides and phosphatidic acid  
 Opracowano na podstawie / Based on: [15]

Wybór metody odśluzowywania oleju surowego zależy od ilościowej zawartości w nim fosfolipidów i kwasów tłuszczowych (WKT), od warunków techniczno-ekonomicznych (aparatura, instalacje, koszt surowca, straty oleju), przeznaczenia odśluzowanego produktu i rodzaju rafinacji (chemiczna lub fizyczna).

Dijkstra [13, 16] podaje zawartość WKT w popularnych olejach ([%] w przeliczeniu na kwas oleinowy): palmowym – 3 ÷ 4,5, laurynowym – 4,7 ÷ 6,0, rzepakowym (canola) – 0,5 ÷ 1,0, słonecznikowym – 0,8 ÷ 2,5, sojowym – 0,5 ÷ 1,8. W tab. 1. przedstawiono przykładowe zawartości fosforu w olejach roślinnych.

Analityczno-technologiczna kontrola zawartości fosfolipidów (PL) w surowcu i w produktach odśluzowania polegała na oznaczaniu fosforu (P) metodami znormalizowanymi (AOCS Ca 12-55, 1997 [3]; PN-A-86930:1988 [35] – obecnie PN-ISO 10540-1:2005) i obliczaniu fosfolipidów z wykorzystaniem tzw. współczynników przeliczeniowych [5, 15, 22, 42]. Wartości tych współczynników obliczanych ze stosunku mas molowych danego fosfolipidu i fosforu wynoszą zwykle 23 ÷ 26. Wiedząc, że zawartość P wynosi np. 200 mg/kg, można obliczyć stężenie PL jako  $c = 25 \times 200 \times 100/1000000 = 0,5 \%$  [15]. Obecnie stosuje się zwykle metody bezpośredniego oznaczania fosfolipidów: HPLC, [4, 33] chromatografię cienkowarstwową TLC

i 2-wymiarową TLC (2-D-TLC) [12, 29], spektrometrię UV [43], MIR [44],  $^{31}\text{P}$  NMR [25, 26].

Tabela 1. Zawartość fosforu (P) w olejach roślinnych przed odśluzowaniem  
Table 1. Content of phosphorus (P) in vegetable oils before degumming

Olej / Oil	P [mg/kg]	Lit. / Ref.
Palmowy / Palm	15 ÷ 110	[13, 16, 22]
Laurynowy / Lauric	15 ÷ 110	
RSO	300 ÷ 600, 200 ÷ 900	
SFO	600 ÷ 800	
SBO	900 ÷ 1100, 850 ÷ 1200	
RSO wyłaczany / Pressed RSO	156,4 ± 6,2	[52]
RSO ekstrahowany / Extracted RSO	863,6 ± 9,3	
SFO wyłaczany / Pressed SFO	95,7 ± 4,3	
SFO ekstrahowany / Extracted SFO	293,5 ± 7,8	
RSO (CP)	6,2 ÷ 8,9	[1]
RSO (HP)	152,0 ÷ 209,9	
RSO ekstrahowany eterem naftowym Extracted RSO with petroleum ether	352,3 ÷ 677,3	
RSO ekstrahowana śruta / Sharps extracted RSO	1136,6 ÷ 1445,2	
RSO ekstrahowany $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / Extracted RSO with $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2237,9	[43]
RSO wyłaczany / Pressed RSO	291,2 ± 1,62	
RSO ekstrahowany, rozpuszczalnik odparowany Extracted RSO, solvent evaporated	500,0 ± 4,48	
RSO ekstrahowany, lecytyna usunięta Extracted RSO, lecithin removed	314,8 ± 2,37	
RSO rafinowany / Refined RSO	2,04 ± 0,02	

Objaśnienia / Explanatory notes:

RSO – olej rzepakowy / rapeseed oil; SFO – olej słonecznikowy / sunflower oil; SBO – olej sojowy / soybean oil.

Głównymi składnikami śluzów zawierającymi fosfor są kwas fosfatydowy i jego sole PACa, PAMg, PAFe oraz połączenia PA z choliną, etanoloaminą, inozytalem i innymi tworzące odpowiednio fosfatydylocholinę (PC), fosfatydyloetanoloaminę (PE), fosfatydyloinozytol (PI) – rys. 1. Dystrybucja tych fosfolipidów jest charakterystyczna dla danego rodzaju oleju. W olejach sojowych jest ona bliska relacji PC : PI : PE : PA = 47 : 24 : 20 : 9, a w olejach rzepakowych te stosunki wynoszą: 27 : 17 : 17 : 39 [22]. Wymienione fosfolipidy dzielą się na dwie grupy: ulegające hydratacji HP (PC i PI) i te, które hydratacji nie ulegają NHP (PA, PACa, PAMg, PAFe). PE zalicza-

na zwykle do grupy NHP może ulegać hydratacji w przypadku układów zdecydowanie alkalicznych lub kwaśnych [2, 16].

### **Odśluzowania: wodne i kwasowe**

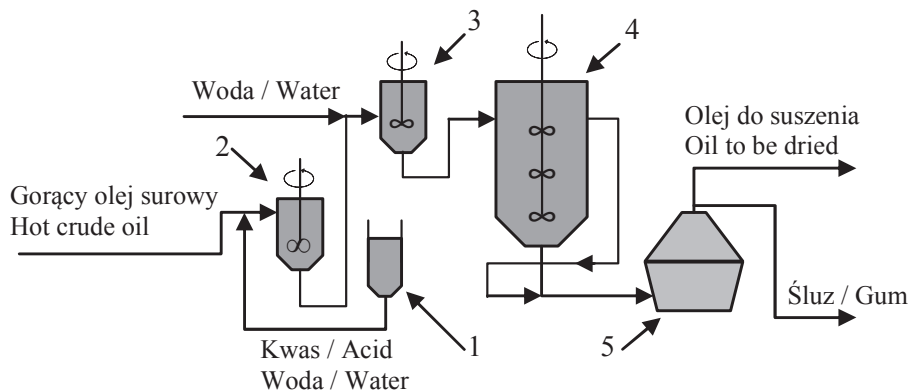
W badaniach nad odśluzowywaniem roślinnych olejów jadalnych jako pionierskie wymieniane są prace dotyczące chemicznego (wodnego i kwasowego) odśluzowywania oleju sojowego [27] oraz oleju rzepakowego [19]. W pracach tych podano wyniki odśluzowania badanych olejów w procedurach stosowania różnych związków chemicznych (kwasów nieorganicznych i organicznych, bezwodników kwasowych, soli).

Odśluzowywanie wodne polega na dodaniu do podgrzanego oleju surowego ciepłej wody, wymieszaniu i otrzymaniu układu heterofazowego (emulsji lub warstw – wodna/olejowa). W warstwie wodnej, ze względu na konsystencję nazywanej szlamem, rozpuszczają się ulegające hydratacji składniki śluzu. W warstwie olejowej pozostają składniki rozpuszczalne w oleju, praktycznie nierozpuszczalne w wodzie. Odśluzowywanie wodne jest najstarszą formą wydziałania z oleju śluzów i nadal stanowi materiałową podstawę produkcji tzw. lecytyny handlowej [34, 47, 50]. Termin lecytyna handlowa jest celowo używany dla odróżnienia tego komercyjnego produktu od fosfatydylocholiny zwyczajowo nazywanej lecytyną. Lecytyna jest wyjątkowo cennym środkiem emulgacyjnym i dyspersyjnym. Znalazła szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i chemicznym. Właściwości i technologie wytwarzanych lecytyn były już przedmiotem zainteresowania badaczy [47, 50]. Procesy otrzymywania i właściwości indywidualnych związków glicerofosfatydowych są szeroko dyskutowane w przeglądowym artykule Gibellini i Smitha [24]. Budowa cząsteczek choliny, etanoloaminy, inozytolu i kwasu fosfatydowego (rys. 1) bądź lizofosfatydowego (LPA – kwas fosfatydowy po hydrolitycznym odszczepieniu jednej grupy acylowej np. z pozycji *sn-2*) oraz cząsteczek odpowiednich glicerofosfolipidów (PC, PE, PI, PA, LPA) wskazuje na różnice w powinowactwie chemicznym tych związków w stosunku do H<sub>2</sub>O.

Kwas PA zawiera w cząsteczce grupy hydroksylowe, które wykazują wysokie powinowactwo w stosunku do jonów Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Powstające sole wapnia i magnezu są stabilne i zaliczane do grupy tzw. fosfatydów nieulegających hydratacji (NHP). Są nierozpuszczalne w wodzie i dobrze rozpuszczalne w oleju. Kwas PA w środowisku o pH bliskim 7 ulega dysocjacji i w reakcji z jonami metali alkalicznych (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) tworzy ulegające hydratacji sole. W środowisku o pH < 7 zdolność do dysocjacji tego kwasu zmniejsza się i obniża się jego podatność na hydratację. Kwas LPA łatwiej ulega hydratacji niż PA aczkolwiek jego uwodnienie w warunkach odśluzowania wodnego nie jest wystarczające, aby w całości przeszedł do fazy wodnej. Sole wapniowe i magnezowe LPA są bardziej hydrofilowe niż analogiczne sole PA [16, 17]. Przeprowadzane analizy [18] frakcji NHP wykazywały obecność LPA i jego soli Ca i Mg, co

wskazuje, że we wcześniejszym odśluzowaniu hydratacja nie objęła całości soli LPA. Fosfatydylocholina zawiera w cząsteczce czwartorzędową grupę aminową, która jest obdarzona ładunkiem dodatnim. Dodatkowo stabilizowana jest poprzez objętościowy efekt steryczny grup  $-CH_3$ , co zabezpiecza przed utworzeniem tzw. soli wewnętrznej (wiązaną z elektroujemną częścią grupy fosfatydowej). Powoduje to, że PC jest uwadniana niezależnie od pH środowiska. Podobnie fosfatydyloinozytol zawierający 5 grup  $-OH$  jest hydrofilowy niezależnie od pH. Cząsteczka etanoloaminy nie ma ładunku. Po estryfikacji PA atom azotu etanoloaminy zyskuje ładunek dodatni i układ jest zdolny do utworzenia „soli wewnętrznej” (wiązaną z drugą grupą  $-OH$  w części fosforanowej fosfatydyloetanoloaminy) z charakterystycznym sześciokątnym pierścieniem. Powoduje to, że fosfatydyloetanoloamina jest słabo uwadniana w środowisku o pH bliskim 7. W środowiskach o  $pH < 3$  i o  $pH > 9$  PE jest w pełni uwadniana. W praktyce technologicznej interpretacja różnic ze względu na efektywność uwadniania fosfolipidów wynika z kinetyki procesów. W publikacjach podawane są względne wartości szybkości hydratacji różnych fosfolipidów w skali od 100 (fosfatydylocholina) do 0,6 (sól Ca kwasu PA) [17, 51]. Przedstawiono ranking szybkości uwadniania fosfolipidów, według którego szybkość ich uwadniania maleje w kolejności:  $PC > PI > PICA > PE > PA > PECA$  [51].

Odśluzowywanie kwasowe stosuje się do olejów o małej zawartości fosfolipidów ( $< 20$  mg/kg), np. oleju z oliwek, palmowego i z ziarna orzecha palmowego bądź do olejów poddanych uprzednio odśluzowaniu wodnemu, w których zawartość fosforu wynosi poniżej 200 mg/kg. Chemiczną podstawą procesu jest działanie na zawarte w oleju sole wapnia, magnezu i żelaza(II) kwasów PA i LPA (składniki frakcji NHP) kwasem mocniejszym niż PA. Najczęściej stosowany jest kwas  $H_3PO_4$  o stężeniu 50 - 85 %. Ilość kwasu fosforowego dobiera się tak, aby z obecną i dodawaną wodą stanowił  $0,1 \div 0,2$  % [50]. W zależności od zawartości fosforu odśluzowywanie przeprowadzane jest jednostopniowo lub dwustopniowo. W badaniach nad głębokim odśluzowaniem oleju rzepakowego stwierdzono, że proces dwustopniowy jest bardziej efektywny i pozwala na otrzymanie oleju o zawartości  $< 20$  mg/kg fosforu [48]. Uproszczony schemat procesowy odśluzowywania wodnego i kwasowego przedstawiono na rys. 2. Odśluzowania te można w zasadzie prowadzić w tym samym zestawie aparaturowym, co pozytywnie wpływa na koszty i prostotę technologii przy jej wysokiej efektywności. Jak w większości takich technologii należy brać pod uwagę „odpowiedź” środowiska naturalnego.



Objaśnienia / Explanatory notes:

1 – zbiornik wody lub kwasu / tank with water or acid; 2, 3 – mieszadła / mixers; 4 – reaktor / reactor; 5 – wirówka / separator

Rys. 2. Uproszczony schemat odśluzowania wodnego lub kwasowego

Fig. 2. Simplified flow-chart of water or acid degumming

Próby wykorzystania innych kwasów niż fosforowy do odśluzowywania olejów roślinnych zakończyły się umiarkowanym powodzeniem. W próbach laboratoryjnych z 54 różnymi reagentami (kwasami organicznymi i ich bezwodnikami oraz solami, kwasami nieorganicznymi i ich solami, skrobią, aminokwasami i białkami), zadowalające wyniki uzyskano w przypadku kwasów: HCl, cytrynowego, jabłkowego, winowego i bezwodnika kwasu maleinowego (BKM) [27]. BKM jest toksyczny i nie może być wykorzystywany w odśluzowywaniu olejów produkowanych do celów spożywczych. Kwas cytrynowy, winowy i jabłkowy są stosowane w niskotonażowych procesach odśluzowywania olejów jadalnych, jednak ich stosowanie ograniczają koszty.

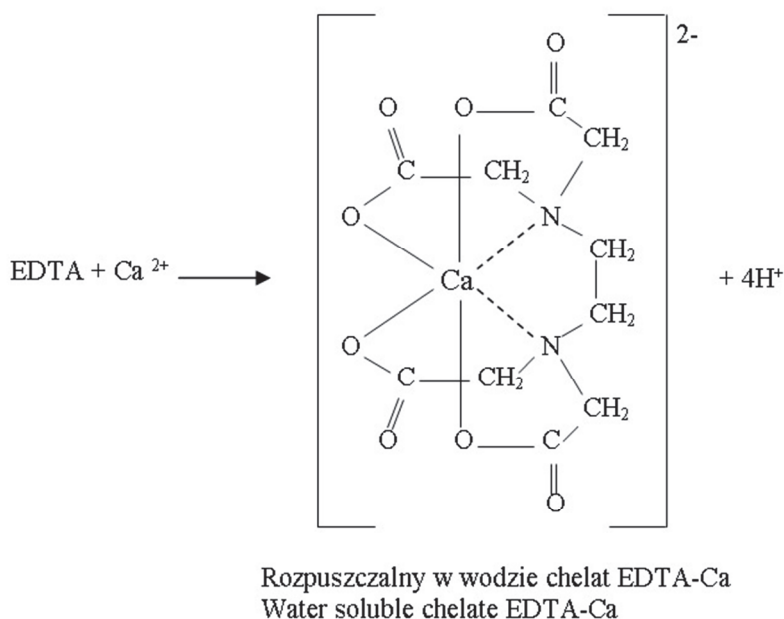
Kwas HCl jest efektywny w odśluzowywaniu, ale powoduje nawet większe problemy technologiczne niż kwas fosforowy (korozja aparatury, ścieki) [19, 32, 50]. Dodatkowo wprowadzanie jonów chlorkowych do oleju skutkuje powstawaniem chloropochodnych propanodioli i propanoli w procesach odwaniania oleju finalnego [28].

Używanie innych związków chemicznych do odśluzowania surowych olejów jest ograniczone odpowiednimi przepisami dotyczącymi kontaktu związków chemicznych z żywnością. Obecnie większość opracowywanych, poza przemysłem spożywczym, technologii odśluzowywania z użyciem różnych kwasów, etanoloamin i roztworów elektrolitów [21, 53] dotyczy produkcji biopaliw pierwszej generacji.

## Odśluzowania z użyciem EDTA „SOFT” i „TOP”

### Odśluzowanie SOFT

W procesie SOFT substancje z grupy NHP (głównie sole PA z Ca, Mg i Fe) są chemicznie rozkładane przez mieszanie (20 ÷ 30 min, temp. 70 ÷ 80 °C) z wodnym roztworem (c = 150 mM) kwasu etylenodiaminoczworoctowego (EDTA) lub części jej soli sodowej [50]. Powstają rozpuszczalne w H<sub>2</sub>O chelaty (EDTA-Ca)<sup>2-</sup> (rys. 3), (EDTA-Mg)<sup>2-</sup> (EDTA-Fe)<sup>2-</sup>.



Rys. 3. Struktura chemiczna chelatu EDTA-Ca. Struktury chelatów EDTA z Mg i Fe są analogiczne  
Fig. 3. Chemical structure of EDTA-Ca chelate. The structures of EDTA with Mg and Fe are analogous

Aby umożliwić szybko osiągalny i odpowiednio długi kontakt EDTA z wymienionymi składnikami NHP, w normalnych warunkach mieszania układu dodaje się emulgatora (siarczanu laurylosodowego – SLS lub siarczanu dodecylosodowego – SDS) [6]. EDTA tworzy bardzo trwałe kompleksy (chelaty) z kationami Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, których stałe trwałości (wyrażane jako pK) wynoszą: pKCa-EDTA = 10,7, pKMg-EDTA = 8,7, pKFe-EDTA = 14,3, pK(Fe<sup>3+</sup>)-EDTA = 25,1. Stałe trwałości kompleksów PA z Ca i z Mg wynoszą odpowiednio: 4,6 i 4,0. Pod tym względem kompleksy ww. kationów z EDTA są dużo bardziej trwałe niż z kwasem cytrynowym [6, 8 - 10]. Obecność SLS/SDS w układzie powoduje, że emulsje zawierające składniki NHP i kompleksy kationów z EDTA trudno się rozdzielają. W 2002 roku Deffense



[15] opatentował sposób ominięcia tych trudności poprzez zmianę systemu mieszania układu po wprowadzeniu EDTA nawet bez wcześniejszego dodawania deemulgatorów. Zastosowany oryginalny system dyspersji roztworu EDTA w odśluzowywanym oleju (mieszadło o wysokim stopniu ścinania) pozwala na takie dobranie parametrów procesu, aby zwiększyć powierzchnię kontaktu NHP – EDTA i skrócić czas reakcji NHP + EDTA, co umożliwia zakończenie jej przed rozwarstwieniem układu. Końcowa zawartość fosforu wynosi poniżej 5 mg/kg, a żelaza – poniżej 0,05 mg/kg. Ta wersja systemu SOFT w literaturze opisywana jest najczęściej jako „całkowite odśluzowanie” (ang. *complete degumming*) [9, 10].

#### *Odśluzowanie TOP*

Odśluzowanie TOP (TOP jest akronimem pochodzącym od holenderskiego „To-taal Ontslijmings Process” oznaczającego całkowite odśluzowanie zwane też super odśluzowaniem) jest stosowane zarówno do olejów niepoddawanych wcześniejszemu odśluzowaniu, jak i po odśluzowaniu wodnym. Po odśluzowaniu TOP w oleju może pozostać nie więcej niż 0,2 mg/kg Fe i mniej niż 5 mg/kg P. Technologia TOP opracowana została w 1987 roku przez Dijkstrę i van Opstala [U.S. Patent 4,698,185], a w literaturze naukowej opisana w roku 1989 [18]. Metoda TOP polega na starannej dyspersji (kropelki o średnicy < 10 µm) w oleju kwasu fosforowego (może być używany kwas cytrynowy), który powoduje rozkład soli Ca, Mg i Fe kwasów fosfatydowego i lizofosfatydowego. Zdyspergowane w oleju ww. sole i wprowadzone kwasy są po 2 min ostrożnie neutralizowane NaOH, który także wiąże kwasy fosfatydowy i lizofosfatydowy. Powstałe ortofosforany sodu PANa, LPANa są rozpuszczalne w wodzie i usuwane z układu. Zaletą metody jest to, że w danych warunkach nie wydzielają się mydła, co zapobiega stratom oleju rafinowanego. Następnie olej jest poddawany odwirowaniu kolejno w wirówkach I i II. Śluz z wirówki I o małej zawartości oleju są usuwane, a z wirówki II o dużej zawartości oleju zawracane do obiegu. Przemycanie i osuszanie oraz ewentualne zobojętnianie odśluzowanego oleju kończą proces TOP [18, 39, 50]. Oryginalna technologia procesu TOP powstała w holenderskiej firmie Vandermortele [18]. Potem wprowadzano udoskonalenia i modyfikacje: *Super degumming* – Unilever [41, 42], *Special degumming for crude oils* – Alfa Laval [31], Krupp UF *degumming* [38], *Impact degumming* z użyciem środka zwilżającego [11]. Istnieje także kilka wersji oryginalnego procesu TOP, np. TOP „suchy” [50], TOP zintegrowany [39]. W procesie „TOP suchy” olej jest kontaktowany w temp. 70 °C z kwasem fosforowym w celu aglomeracji śluzów, które są adsorbowane na dodanej (2 %) ziemi bielącej w temp. 90 ÷ 110 °C i razem z nią po 25 ÷ 30 min oddzielane przez filtrację. Ten proces jest szczególnie polecany w przypadku olejów: palmowego, z ziarna palmowego, kakaowego, kukurydzianego i arachidowego. Odśluzowane oleje

zawierają  $15 \div 35$  mg/kg fosforu, a niekiedy poniżej 10 mg/kg i są później rafinowane w chemicznej lub fizycznej technologii rafinacji olejów.

Do powszechnych należy opinia, że warunkiem efektywnego stosowania metody TOP jest używanie wysokosprawnych separatorów wirówkowych. Urządzenia tego typu są komercyjnie dostępne i opisywane w literaturze naukowej i patentowej [10, 14]. Interesująca jest metoda odśluzowywania oleju słonecznikowego (zawartość P – 848 mg/kg) w produkcji lecytyny. Do surowego oleju dodaje się surowej lecytyny (zawartość P – 17120 mg/kg), aby były spełnione wymogi koncentracji fosforu w układzie, a następnie odpowiednią ilość wody i całość miesza się w specjalnym reaktorze z wbudowanym aktywatorem elektromagnetycznym wysokosprawnego mieszadła [45]. Wzmocnienie efektywności wodnego usuwania fosfolipidów z surowego oleju, skutkującej otrzymaniem wysokiej jakości lecytyny, autorzy przypisują wzrostowi polarności cząsteczek fosfolipidów w polu elektromagnetycznym.

### Podsumowanie

Na podstawie przeglądu literatury opisano podstawy technologiczne i fizykochemiczne wodnego i kwasowego odśluzowywania jadalnych olejów roślinnych. Procesy te są szeroko stosowane w przemysłowej produkcji olejów roślinnych i stanowią zwykle pierwszy etap ich rafinacji. Szczególną uwagę zwrócono na problemy chemiczne związane z hydratacją kwasu fosfatydowego i jego połączeń z choliną, etanoloaminą i inozytalem oraz soli kwasu fosfatydowego z kationami  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ , które stanowią główne składniki frakcji NHP. Zwrócono uwagę na odśluzowania SOFT i TOP oraz ich modyfikacje technologiczne i rozwiązania przemysłowe. Podano interpretacje chemiczne udziału EDTA w tych procesach.

### Literatura

- [1] Ambrosewicz-Walacik M., Tańska M., Rotkiewicz D.: Effect of heat treatment of rapeseed and methods of oil extraction on the content of phosphorus and profile of phospholipids. *Pol. J. Natur. Sci.*, 2015, 30 (2), 123-136.
- [2] Ambrosewicz-Walacik M., Tańska M., Rotkiewicz D.: Phospholipids of rapeseeds and rapeseed oils: Factors determining their content and technological significance – A review. *Food Rev. Inter.*, 2015, 31, 385-400.
- [3] AOCS Official Method Ca 12-55.: Phosphorus. American Oil Chemists' Society. Official methods and recommended practices of the AOCS. 5<sup>th</sup> Ed. AOCS Press, Champaign 1997.
- [4] AOCS Official Methods Ja 7b-86.1997 revised 2003. Phospholipids in lecithin concentrates by TLC. AOCS Press, Champaign 2003.
- [5] Chapman G.W.: A conversion factor to determine phospholipid content in soybean and sunflower crude oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1980, 57 (9), 299-302.
- [6] Choukri A., Kinany M.A., Gibon V., Tirtiaux A., Jamil S.: Improved oil treatment conditions for soft degumming. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, 78, 1157-1160.
- [7] De B.K., Patel J.D.: Effect of different degumming processes and neutralizing agent on refining of RBO. *J. Oleo Sci.*, 2010, 59 (3), 121-125.

- [8] Deffense E.M.J.: Soft degumming. In: Oils-Fats-Lipids. Ed. P.J. Barnes & Associates. W.A.M. Castenmiller, Bridgwater, UK, 1995, pp. 125-128.
- [9] Deffense E.: From organic chemistry to fat and oil chemistry. OCL, 2009, 16 (1), 14-24.
- [10] Deffense E.: Chemical degumming. [on line]. AOCS Lipid Library. Dostęp w Internecie [29.06.2017]: <http://lipidlibrary.aocs.org/content.cfm?ItemNumber=40322>
- [11] De Smet: Technical documentation. Brussels, Belgium (cyt. za Deffense [10]).
- [12] Diehl B.W.K.: 31P-NMR in phospholipid analysis. Lipid Technology, 2002, 14, 62-65.
- [13] Dijkstra A.J.: The purification of edible oils and fats. Lipid Technology, 2013, 25 (12), 271-273.
- [14] Dijkstra A.J.: Edible Oils Processing from a Patent Perspective. Springer Science + Business Media, New York 2013, pp. 121-150
- [15] Dijkstra A.J.: Edible oils processing: Introduction to degumming. [on line]. AOCS Lipid Library. Dostęp w Internecie [29.06.2017]: <http://lipidlibrary.aocs.org/content.cfm?ItemNumber=40325>
- [16] Dijkstra A.J.: Enzymatic degumming. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2010, 112, 1178-1189.
- [17] Dijkstra A.J.: Degumming revisited. [on line]. AOCS. Dostęp w Internecie [29.06.2017]: <https://www.aocs.org/stay-informed/read-inform/featured-articles/degumming-revisited-july-2010>
- [18] Dijkstra A.J., van Opstal M.: The total degumming process. J. Am. Oil Chem. Soc., 1989, 66, 1002-1009.
- [19] Diosady L.L., Sleggs P., Kaji T.: Chemical degumming of canola oils. J. Am. Oil Chem. Soc., 1982, 59 (7), 313-316.
- [20] Engelmann J.I., Ramos L.P., Crexi V.T., Morais M.M.: Degumming and neutralization of rice bran oil. J. Food Proc. Eng., 2016, 40 (2), DOI: 10.1111/jfpe.12362.
- [21] Fan X., Burton R., Austic G.: Conversion of degummed soybean oil to biodiesel: Optimization of degumming methods and evaluation of fuel properties. Inter. J. Green Energy, 2010, 7 (6), 593-599.
- [22] Galhardo F., Dayton Ch.: Enzymatic degumming. [on line]. AOCS Lipid Library. Dostęp w Internecie [29.06.2017]: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40324>
- [23] Ghazani S.M., Marangoni A.G.: Minor compounds on canola oil and effects of refining on these constituents: A review. J. Am. Oil Chem. Soc., 2013, 90, 923-932.
- [24] Gibellini F., Smith T.K.: The Kennedy pathway – De Novo synthesis of phosphatidylethanolamine and phosphatidylcholine. IUBMB Life, 2010, 62 (6), 414-428.
- [25] Hamilton R.J.: Lipid Analysis in Oils and Fats. Blackie Academic and Professional, London 1998, pp. 1-385.
- [26] Hatzakis E., Koidis A., Boskou D., Dais P.: Determination of phospholipids in olive oil by 31P NMR spectroscopy. J. Agric. Food Chem., 2008, 56, 6232-6240.
- [27] Hvolby A.: Removal of nonhydratable phospholipids from soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc., 1971, 48 (9), 503-509.
- [28] Kowalska D., Gruczyńska E., Kowalska M., Kozłowska M., Kowalski B.: Chloropropanole, chloropropanodiole i ich estry w żywności. Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 2015, 4 (101), 5-20.
- [29] MacKenzie A., Vyssotski M., Nekrasov E.: Quantitative analysis of diary phospholipids by 31P NMR. J. Am. Oil Chem. Soc., 2009, 86 (8), 757-763.
- [30] Matthäus B.: Organic or not organic – that is the question: How the knowledge about the origin of chlorinated compounds can help to reduce formation of 3-MCPD esters. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2012, 14, 1333-1334.
- [31] Nilsson-Johansson L., Brimberg U., Haraldsson G.: Experience of pre-refining of vegetable oils with acids. Eur. J. Lipid Sci. Technol., 1998, 90 (11), 447-451.
- [32] Ohlson R., Svensson C.: Comparison of oxalic acid and phosphoric acid as degumming agents for vegetable oils. J. Am. Oil Chem Soc., 1976, 53 (1), 8-11.
- [33] Ostrowska J., Skrzydlewska E., Figaszewski Z.: Isolation and analysis of phospholipids. Chem. Anal., 2000, 45 (5), 613-629.
- [34] Othman A.H., Noor A.M., Yusof M.S.A., Ismail A.F., Goh P.S., Lau N.J.: Application of membrane technology in degumming and deacidification of vegetable oil refining. In: Membrane technology for water and wastewater treatment, energy and environment. Ed. A.F. Ismail, T. Matsuura Taylor. CRC Press, Leiden, Netherlands, 2016, pp. 297-308.

- [35] PN-A-86930:1988. Tłuszcze roślinne jadalne. Metody badań. Oznaczenie zawartości fosforu.
- [36] Radočaj O., Dimić E.: Physico-chemical and nutritive characteristics of selected cold pressed oils found in the European market. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 2013, 90, 219-227.
- [37] Ramli M.R., Siew W.L., Ibrahim N.A., Hussein R., Kuntom A., Razak R.A.A. Nesaratham K.: Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, 88, 1839-1844.
- [38] Rohdenburg H.L., Csernitzky K., Chikany B., Peredi J., Borodi A., Ruzics A.F. (Krupp Maschinentechnik GmbH): Degumming process for plant oils. US Patent 5,239,096, 1993.
- [39] Rotkiewicz D., Żylik S., Konopka I.: Stan badań nad optymalizacją procesu przetwórstwa nasion rzepaku. II. Rafinacja oleju. *Rośliny Oleiste*, 1999, 20, 161-168.
- [40] Rutkowski A., Gwiazda S., Krygier K.: Sulfur compounds affecting processing of rapeseed. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, 59 (1), 7-11.
- [41] Sande R.L.K.M., Segers, J.C.: Method of refining glyceride oils. European Patent 0 348 004, 1989.
- [42] Segers J., van de Sande R.: Degumming – Theory and practice. In: *Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices*. Ed. D.R. Erickson. American Oil Chemists' Society, Champaign, Illinois, USA, 1990, pp. 88-93.
- [43] Szydłowska-Czerniak A., Szlyk E.: Spectrophotometric determination of total phosphorus in rape seeds and oils at various stage of technological process: Calculation of phospholipids and non-hydratable phospholipids contents in rapeseed oil. *Food Chem.*, 2003, 81, 613-619.
- [44] Szydłowska-Czerniak A.: MIR spectroscopy and partial least-squares regression for determination of phospholipids in rapeseed oils at various stages of technological process. *Food Chem.*, 2007, 105, 1179-1187.
- [45] Taradaichenko M., Gladki F.: Application of electromagnetic treatment for degumming process in high phosphorus content of sunflower oil. *Inż. Ap. Chem.*, 2013, 52 (5), 490-491.
- [46] Vaisali Ch., Charanyaa S., Belur P.D., Regupathi I.: Refining of edible oils: A critical appraisal of current and potential technologies. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2015, 50, 13-23.
- [47] Van Nieuwenhuyzen W., Tomas M.: Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2008, 110, 472-486.
- [48] Węgrowski J., Płatek T., Katzer A. Badania nad głębokim odszlamianiem niskoerukowego oleju rzepakowego. Część I. Badania laboratoryjne. *Tłuszcze Jadalne*, 1991, 28 (3), 35-42.
- [49] Wroniak M., Ratusz K.: The quality of cold pressed rapeseed and sunflower seed oils from Polish market. In: *Advances in Research and Technology of Rapeseed Oil. Monograph. Part I*. Wyd. Nauk. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2011, pp. 105-112.
- [50] Xu L., Diosady L.L.: Degumming. In: *Nutritionally Enhanced Edible Oil and Oilseed Processing*. Ed. N.T. Dunford and H.B. Dunford, AOCS Publishing, New York 2004, pp. 117-147.
- [51] Zhang N., Li P., Yang R.: Enzymes in oil and lipid based industries. In: *Enzymes in Food and Beverage Processing*. Ed. M. Chandrasekaran. CRC Press, Boca Raton 2015, pp. 227-254.
- [52] Zufarov O., Schmidt Š., Sekretár S.: Degumming of rapeseed and sunflower oils. *Acta Chimica Slovaca*, 2008, 1(1), 321-328.
- [53] Zufarov O., Schmidt Š., Sekretár S., Cvengros J.: Ethanolamines used for degumming rapeseed and sunflower oils as diesel fuels. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2009, 111, 985-992.

## TECHNOLOGY AND CHEMISTRY OF VEGETABLE OILS WATER AND ACID DEGUMMING PROCESSES

### S u m m a r y

Until the end of the 19th century, vegetable oils were practically not refined and mainly used for technical purposes. Nowadays, the refining of oils has become almost obligatory as the consequence of developing extraction technologies and applying them to manufacture oils, as well as owing to the use of catalytic methods for hydrogenation (margarine production) and the consumer demand regarding oil quality.

Crude vegetable oils contain varying amounts of non-acylglycerols (non-fatty impurities), generally classified as “gums” or phospholipids, and of other contaminants such as free fatty acids, metals, pigments, waxes, hydrocarbons, etc. To the group of gums belong phosphatidic and lysophosphatidic acids, their salts with various cations, as well as chemical compounds of phosphatidic acid with choline, ethanolamine, and inositol. The gums negatively impact, among other things, the colour, flavour, and foaming of oils; therefore, they should be removed in the degumming processes. The present paper is a review of the reference literature dealing with the water and acid degumming of edible vegetable oils as the first step of refining those oils. Discussed were the principles of technologies and chemical interpretations of the applied solutions, i.e. water and acid degumming, SOFT and TOP processes, and their modifications. Special attention was drawn to the physical and chemical properties of components, molecular mechanisms, and to advantages and disadvantages of the methods applied. Chemical rudiments were explained of the hydration of phosphatidylcholine and phosphatidylinositol, further: of the restricted hydration of phosphatidylethanolamine and non-hydratable phosphatidyl acid and its salts with Ca, Mg, and Fe cations. Chemical basics of using various acids and chelating agents (EDTA) in degumming processes were also discussed.

**Key words:** vegetable oils, phospholipids, water and acid degumming, SOFT and TOP degumming ☒

**Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu  
Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności  
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa**

**Polskie Towarzystwo Technologów Żywności  
Sekcja Technologii Węglowodanów**

**Komitet Nauk o Żywności i Żywieniu PAN**

zapraszają na

**X Jubileuszową Konferencję Naukową  
z cyklu „Ziemniak spożywczy i przemysłowy  
oraz jego przetwarzanie”  
nt. „Innowacyjność i optymalizacja procesów  
w produkcji i przetwarzaniu  
ziemniaka”**

**Polanica Zdrój, 8 - 10.05.2018**

Informacje: <http://www.binoz.upwr.edu.pl/ziemniak/>

Kontakt:

Sekretarz konferencji: dr inż. Joanna Miedzianka

e-mail: [ziemniak@wnoz.up.wroc.pl](mailto:ziemniak@wnoz.up.wroc.pl)

tel. (71) 320-77-68