

ОДЕРЖАННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ МОДИФІКОВАНОГО СКЛАДУ

Бурдо О.Г., д.т.н., професор, Ружицька Н.В., к.т.н, асистент, Левицький А.П., д.б.н, професор, Лапінська А.П., к.т.н., доцент, Запорожець Д.О., аспірант, Гуліваті В.Г., магістр
Одеський національний технологічний університет, м. Одеса, Україна

Анотація. В даній роботі розглядаються шляхи одержання олій контрольованого складу для харчової, парфумерно-косметичної та фармацевтичної промисловості. Бажаний склад олій залежить від галузі їхнього застосування, так в якості дієтичних добавок перевага надається оліям з високим вмістом поліненасичених жирних кислот, вітамінів та антиоксидантів, особливо сквалену. В той час для олій які використовуються для смаження та піддаються термічній обробці, вміст ПНЖК та інших сполук, які мають багато подвійних зв'язків, рекомендується зменшувати.

Пропонується модифікація складу природних рослинних олій із застосуванням низькотемпературних технологій фракціонування, та мікрохвильового екстрагування. Проаналізовано жирнокислотний склад об'єктів дослідження – амарантової та соняшникової олії. Припускається що низькотемпературна кристалізація окремих фракцій амарантової олії дозволить одержати продукти з підвищеним вмістом сквалену, без суттєвого впливу на окиснення ненасичених жирних кислот. Також припускається, що технології адресної доставки енергії дозволять збільшити вихід олії з відходів олійного виробництва.

Шляхом низькотемпературного фракціонування одержано зразки олії амаранту різного жирнокислотного складу, а також продукти з підвищеним вмістом сквалену. Одержано хроматограми жирнокислотного складу одержаних продуктів.

В результаті екстрагування соняшникової макухи із реалізацією принципів адресної доставки енергії до мікроструктур сировини у періодичному мікрохвильовому та об'ємно вакуумному екстракторах, одержано зразки олії непридатного для соняшника жирнокислотного складу.

Ключові слова: сквален, фракціонування олій, кристалізація, адресна доставка енергії, мікрохвильове екстрагування

Вступ. У харчових, фармацевтичних та парфумерно-косметичних виробництвах постійно виникає потреба в оліях певних фізичних властивостей та жирнокислотного складу [1]. Це можуть бути як тверді масла з підвищеним вмістом насичених кислот (жири для смаження, замінники масла-какао, жири для виробництва кондитерських глазурей, кремів), так і рідкі олії з підвищеною біологічною цінністю – джерела поліненасичених жирних кислот, вітаміну Е, сквалену.

Традиційні шляхи одержання олій та жирів заданого складу: переестерифікація, гідрування, фракціонування. Переестерифікація та гідрування використовуються у виробництві маргаринів, кондитерських жирів, замінників какао-масла. Такі технології передбачають хімічну модифікацію тригліцеридів жирних кислот, внаслідок чого утворюється певний відсоток шкідливих для здоров'я людини транс-ізомерів [1].

Фракціонування – технологія, яка не передбачає хімічних перетворень жирів, відбувається за температур, трохи вищих за температуру плавлення складових вихідної сировини. На сьогоднішній день фракціонування широко використовується у переробці пальмової олії [1].

Крім того, для одержання олій заданого жирнокислотного складу використовують методи генетики та селекції – виведення сортів олійних культур з підвищеним, або зниженим вмістом цільових жирних кислот та інших компонентів. Саме з виведених в результаті селекції сортів соняшника одержують олію з високим вмістом олеїнової кислоти [2].

Ще одним шляхом одержання олій заданого жирнокислотного складу може бути відповідна організація процесу екстрагування, за якої у екстракт переходить більше (або менше) цільового компонента. Таким чином модифікація складу олії відбувається одночасно з її вилученням.

Об'єкти досліджень та обладнання. Досліджувались зразки олії амаранту, одержаної холодним пресуванням, ацетонові екстракти олії амаранту, макуха соняшника, спиртові екстракти олії соняшника. Низькотемпературне фракціонування олій та екстрактів проводилось у холодильних камерах та кріоконцентраторі. Екстрагування олії з макухи соняшника проводилось у мікрохвильовій камері та мікрохвильовому об'ємно-вакуумному екстракторі.

Одержання високоскваленової олії амаранту. Сквален – тритерпен, що містить шість подвійних зв'язків і міститься у неомілюваній фракції олії [3]. Сквален є обов'язковою складовою шкіри людини, приймає участь у біосинтезі холестерину у вітавін D, а також є антиоксидантом, має протипухлинну та онкопротекторну дію, підвищує стійкість організму до різномісних вірусів, бактеріальних і грибкових інфекцій та впливу йонізуючого випромінювання [4]. Перелік основних джерел сквалену наведено у табл. 1 [3].

Таблиця 1

Порівняння природних джерел сквалену

Джерело	Вміст сквалену
Оливкова олія	0,5 %
Олії фундука та арахісу	0,03%
Олія печінки акули	40...86 %
Дистиляти після дезодорації оливкової олії	10...30 %
Дистиляти після дезодорації соєвої олії	1,8...3,5 %
Дистиляти після дезодорації жирних кислот пальмової олії	0,2...1,3 %
Олія амаранту	3...10 %

Від добування сквалену з печінки акул відмовляються внаслідок загрози зникнення відповідних видів [3]. З етичних та екологічних міркувань рослинним джерелам сквалену надається перевага. Олія амаранту є найбагатшим відомим рослинним джерелом сквалену.

Для одержання олії амаранту з підвищеним вмістом сквалену пропонується застосувати низькотемпературне фракціонування. Внаслідок різниці температур кристалізації тригліцеридів різного жирнокислотного складу, можливе розділення олії на фракції. Такий процес потребує використання спеціального холодильного обладнання.

В рамках досліджень було проведено фракціонування олії амаранту у двох температурних режимах: -13°C та $+2^{\circ}\text{C}$. Значення температур зумовлені характеристиками обладнання. Олію амаранту нерафіновану першого холодного пресування перед фракціонуванням змішували з ацетоном у співвідношенні 1:1, оскільки використання розчинника значно інтенсифікує процес кристалізації, та дозволяє отримувати фракції з більш вузьким діапазоном характеристик [5]. Схему фракціонування наведено на рис. 1. Вміст жирних кислот вказано у відношенні до кількості триацилгліцеридів, вміст сквалену – у відношенні до всіх сухих речовин продукту.

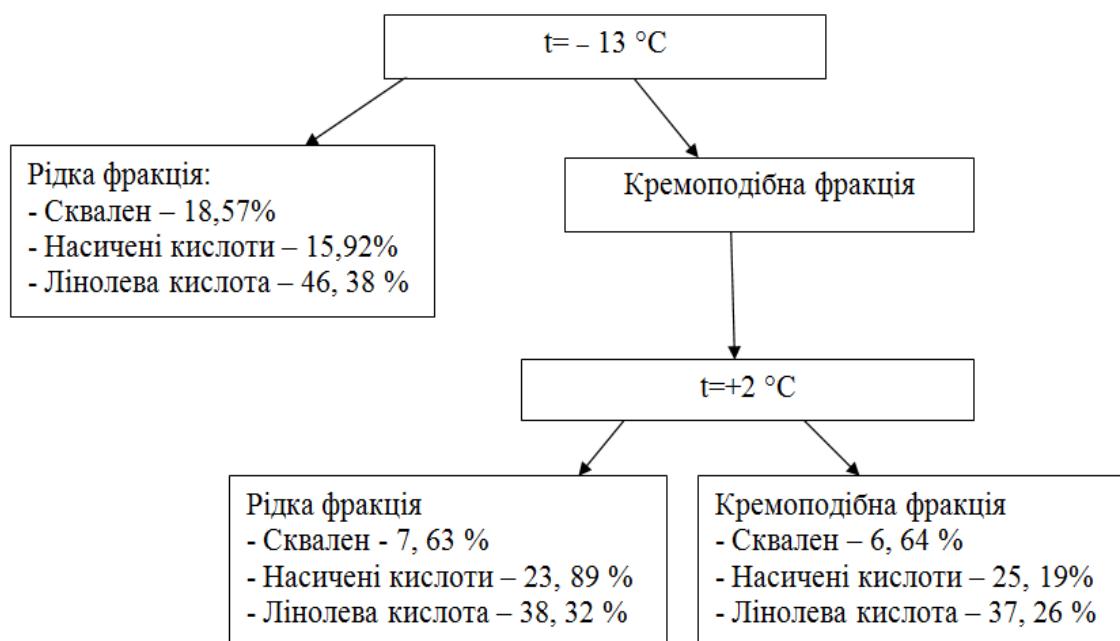


Рис. 1 – Схема низькотемпературного фракціонування олії амаранту

Температура плавлення сквалену - -75°C [6], лінолевої кислоти $-12...-6,9^{\circ}$ [7-8], ліноленової - $-16,5...-11^{\circ}$ [9-10]. Варто зазначити, що жирні кислоти знаходяться в олії у складі тригліцеридів, тому температури плавлення олій та окремих фракцій відрізняються від температур плавлення окремих жирних кислот. Таким чином, для визначення температури кристалізації цільової фракції необхідне подальше експериментальне моделювання.

В результаті фракціонування одержано три продукти з різним жирнокислотним складом та вмістом сквалену. Сквален зосереджується у легкоплавкій фракції, разом із лінолевою кислотою. Склад легкоплавкої фракції, яка залишається у рідкому стані при -13°C наведено на рис. 2.

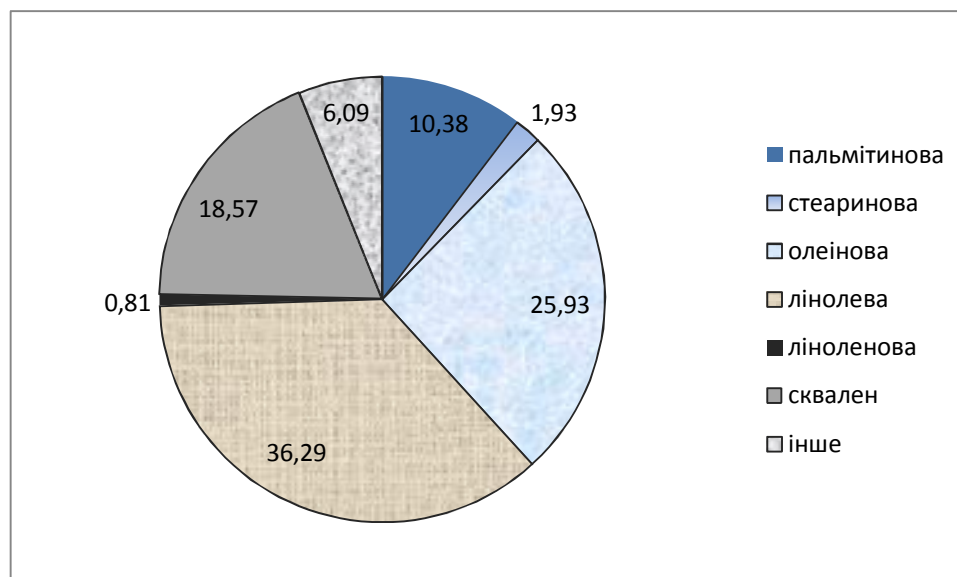


Рис. 2 – Склад легкоплавкої фракції олії амаранту.

Встановлено, що у легкоплавкій фракції частка сквалену значно перевищує його частку в природній олії. Також одержаний продукт характеризується відносно високим вмістом олеїнової та лінолевої кислот. Одержано продукт, вміст сквалену в якому перевищує 18 %.

Хроматограму високоскваленової олії амаранту наведено на рис. 3.

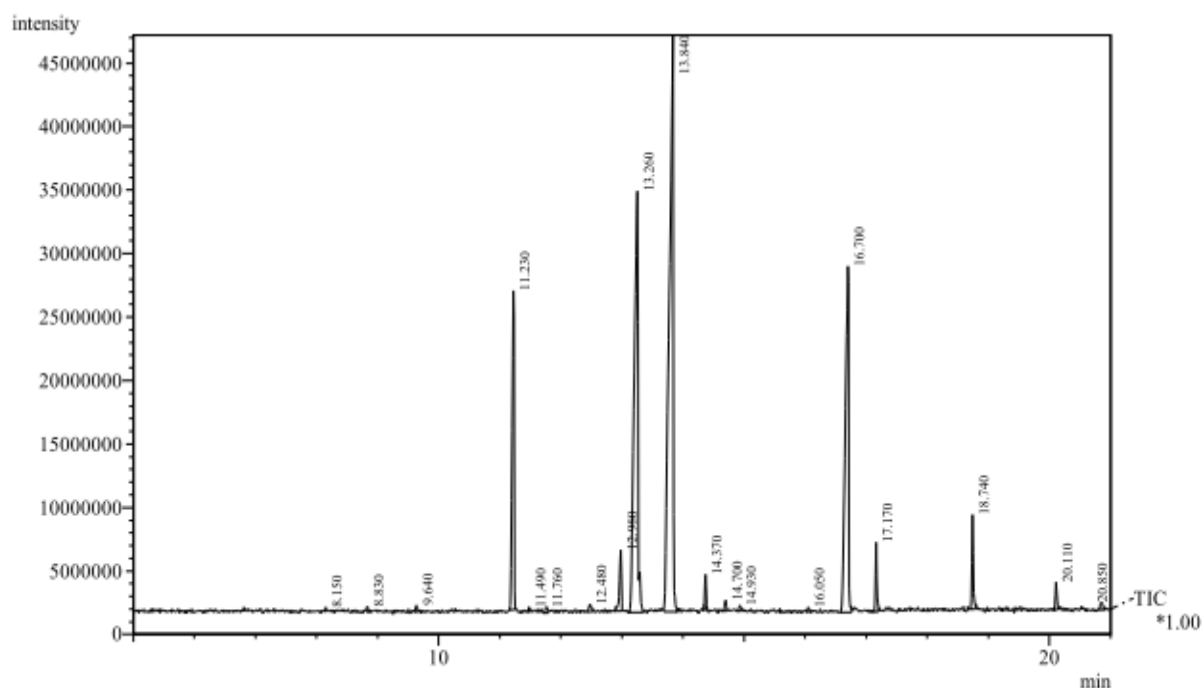


Рис. 3 – Хроматограма легкоплавкої фракції олії амаранту

Для подальшого концентрування сквалену в олійних продуктах пропонується проводити фракціонування за температур, нижчих за -13°C .

Одержання високопальмітинової соняшникової олії. Досліди проводились з макухою соняшника, одержаною після пресування. В якості екстрагента використано спирт етиловий – екологічно безпечний, відновлюваний екстрагент. Розчинність олій в етанолі обмежена, крім того, разом з жиророзчинними сполуками, у екстракт потрапляють спирторозчинні компоненти, пігменти. Колір екстракту більш темний. Після охолодження частина вилучених ліпідів переходить у стан емульсії, і може бути відокремлена осадженням.

Жирнокислотний склад соняшникової олії, одержаної з макухи шляхом екстрагування в умовах адресної доставки енергії наведено на рис. 4

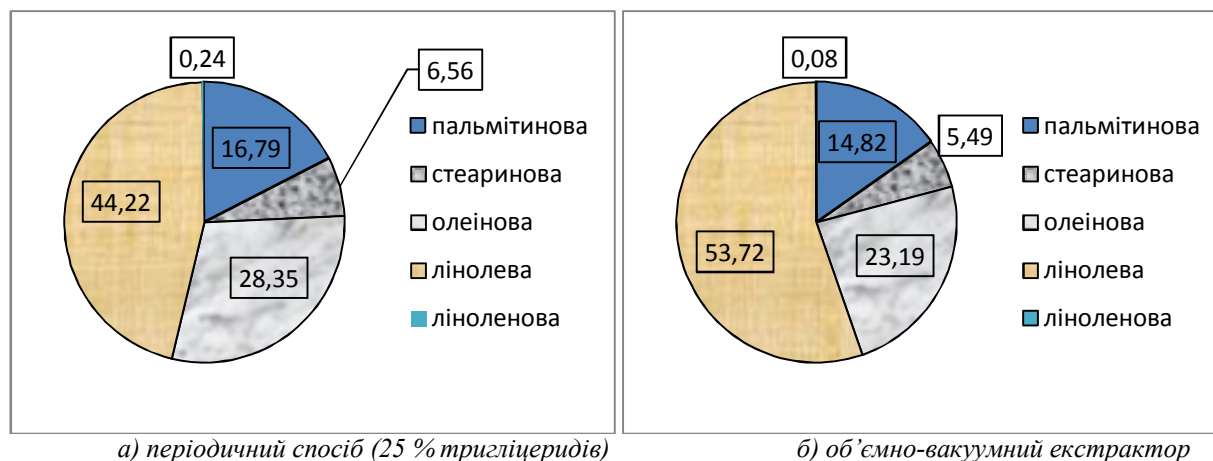


Рис. 4 – Склад соняшникової олії, одержаної з макухи соняшника

Зразки олій було отримано за двома технологіями. Перша технологія передбачала періодичне ступінчасте екстрагування за атмосферного тиску у мікрохвильовій камері до виснаження твердої фази. Після відгонки екстрагенту в одержаному продукті вміст тригліцеридів складав 25%, що вказує на вилучення спиртом восків та інших сполук. В той же час у складі одержаної олії відмічено непритаманний соняшниковій олії вміст пальмітинової кислоти. За жирнокислотним складом одержаний продукт наближається до олії амаранту.

Другий зразок було одержано у експериментальному об'ємно-вакуумному екстракторі, в якому реалізується принцип адресної доставки енергії до капілярних структур сировини. Вміст тигліцеридів у одержаному продукті складав близько 40 %, що вказує на більшу ефективність застосування адресної доставки енергії у поєднанні з вакуумом. Проте одержаний екстракт також потребує відокремлення восків та інших сполук, які вилучає етанол.

Розглянута технологія дозволяє також знизити температуру процесу, та зменшити окиснення жирних кислот. В одержаному продукті також встановлено підвищений вміст пальмітинової кислоти, непритаманний для соняшника. Для соняшникової олії притаманний вміст пальмітинової кислоти в межах 2,5...7 % [11], в той час як у одержаних зразках її вміст складав 14...16,7 %. Вміст пальмітинової кислоти змінюється в залежності від режиму обробки макухи. Так олія, вилучена за періодичним способом при температурі кипіння екстрагенту містить більший відсоток пальмітинової кислоти, ніж одержана у об'ємно вакуумному екстракторі.

Пальмітинова олія є насиченою, тому не має високої біологічної цінності, проте внаслідок відсутності подвійних зв'язків менше окислюється при зберіганні та термічній обробці, тому в оліях для смаження доцільно збільшувати її вміст, та зменшувати вміст лінолевої кислоти.

Припускається, що внаслідок адресної доставки енергії до капілярних структур макухи соняшника, та руйнування капілярів внаслідок механодифузії, в екстракт переходять ліпіди, які при традиційних технологіях екстрагування не вивільняються з клітин та капілярів. Причому, режим мікрохвильової обробки впливає на склад екстракту.

Висновки. Таким чином для одержання олій з підвищеним вмістом біологічно активних речовин, таких як сквален пропонується застосування кріотехнологій, а саме низькотемпературного фракціонування, яке дозволяє регулювати вміст таких складових, як сквален, у кінцевому продукті.

Організація адресної доставки енергії до капілярних структур олійної сировини дозволяє вилучити більшу кількість ліпідів, ніж традиційні технології, та дозволяє отримати олії з модифікованим жирнокислотним складом.

Обидва способи передбачають протікання процесів за низьких температур (температури кристалізації олій при фракціонуванні, та температури до 40...50 °C при вакуумному екстрагуванні), що дозволяє уникнути суттєвих хімічних перетворень тригліцеридів та знижує степінь окиснення ненасичених жирних кислот.

References

1. Radziievska I.H., Melnyk O.P., Halenko O.O. (2018). Tekhnolohiia dvostadiinoho fraktsionuvannia palmovoi olii dlia vyrobnytstva zaminnykiv kakao-masla [Technology of two-stage fractionation of palm oil for the production of substitutes for cocoa butter] *Nauka innov.*, 14(1), 40—49
2. Ocheretna A.V., Frolova N.E. (2020). Prospects of use of high-oled sunflower oils in functional food products *Scientific notes of Taurida National V.I. Vernadsky University". Series: Technical Sciences*, 31 (70),2, (2), 129 – 135.

3. Nasirpour-Tabrizi, P., Azadmard-Damirchi, S., Hesari, J., & Piravi-Vanak, Z. (2020). Amaranth Seed Oil Composition. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.91381 (Nasirpour-Tabrizi P, Azadmard-Damirchi S, Hesari J, Piravi-Vanak Z. Amaranth Seed Oil Composition [Internet]. Nutritional Value of Amaranth. IntechOpen. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91381>)
4. Kishchenko V.A., Levchuk I.V., Oseiko M.I., Holubets O.V., Lytvynenko O.A. (2013). Vyznachennia skvalenu – unikalnoho fitosterynu lipidiv metodom hazoridynnoi khromatohrafii [Determination of squalene - a unique phytosterol of lipids by gas-liquid chromatography], Visnyk NTU «KhPI», (985), 138 – 142
5. Petik P. F., Demydov I. M., Papchenko V. Yu., Kuznetsova L. M. (2013). Doslidzhennia vplyvu kilkosti etanolu na temperaturu plavlennia otrymanykh fraksii palmovoi olii [Study of the influence of the amount of ethanol on the melting point of the obtained fractions of palm oil], *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 3(6). 33-35
6. Bradley, Jean-Claude; Lang, Andrew; Williams, Antony (2014). Jean-Claude Bradley Double Plus Good (Highly Curated and Validated) Melting Point Dataset. figshare. Dataset. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.1031638.v1>
7. William M. Haynes (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97th ed.). Boca Raton: CRC Press., 3–338.
8. Record of CAS RN 60-33-3 in the GESTIS Substance Database of the Institute for Occupational Safety and Health Available at <https://gestis.dguv.de/data?name=014230&lang=en>
9. National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 5280934, Linolenic Acid. Retrieved November 28, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linolenic-Acid>.
10. National Center for Biotechnology Information (2023). PubChem Compound Summary for CID 5280934, Linolenic Acid. Retrieved November 28, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linolenic-Acid>.
11. Kristina O. Belinska Research of the chemical composition of boney oil and development of buckets based on it *Journal of Chemistry and Technologies*, 2021, 29(1), 65-76

OBTAINING VEGETABLE OILS OF MODIFIED COMPOSITION

Burdo O.G., SciD, professor, Ruzhytska N.V., PhD, Levytskyi A.P., SciD, professor, Lapinska A.P., PhD, docent, Zaporozhets D.O., graduate student, Hulivati V.G., student
Odessa National Technological University, Odessa, Ukraine

Abstract. In current paper the ways of obtaining oils of controlled composition for the food, perfumery, cosmetic and pharmaceutical industries are considered. The suitable composition of oils depends on the field of their application, for example for dietary supplements, preference is given to oils with a high content of polyunsaturated fatty acids, vitamins and antioxidants, especially squalene. Meanwhile, for oils used for frying and other heat treatment, the content of PUFAs and other compounds with many double bonds is recommended to be reduced.

It is proposed to modify the composition of natural vegetable oils using low-temperature fractionation technologies and microwave extraction. The fatty acid compositions of the research objects - amaranth and sunflower oils were analyzed. It is assumed that low-temperature crystallization of certain fractions of amaranth oil will allow to obtain products with an increased content of squalene, without a significant effect on the oxidation of unsaturated fatty acids. It is also assumed that targeted energy delivery technologies will allow to increase the output of oil from oil production waste.

By means of low-temperature fractionation, samples of amaranth oil with different fatty acid composition, as well as products with an increased content of squalene, were obtained. The chromatograms of the fatty acid composition of the obtained products were obtained.

As a result of the extraction of sunflower cake with the implementation of the principles of targeted delivery of energy to the microstructures of raw materials in periodic microwave and volumetric vacuum extractors, samples of oil with a fatty acid composition unusual for sunflower were obtained.

Key words: squalene, oil fractionation, crystallization, targeted energy delivery, microwave extraction

Список використаної літератури

1. Радзівєвська І. Г., Мельник О. П., Галенко О. О. Технологія двостадійного фракціонування пальмової олії для виробництва заміників какао-масла // Наука та інновації . 2018., вип. 1 Т. 14. С. 40-49.
2. Очеретна А. В., Фролова Н. Е. Перспективи використання високо олійових сортів олії соняшника у продуктах функціональної дії для оздоровчого харчування // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: технічні науки. 2020., вип. 2 Т. 31. С. 129-135.

3. Nutritional Value of Amaranth / Nasirpour-tabrizi P. et al. . London: IntechOpen, 2020. 176 p.
4. Визначення сквалєну – унікального фітостерину ліпідів методом газорідинної хроматографії / Кіщенко В. А. та ін. // Вісник НТУ "ХПІ". 2013. № 11. С. 138-142.
5. Петик П. Ф. Дослідження впливу кількості етанолу на температуру плавлення отриманих фракцій пальмової олії / П. Ф. Петик, И. М. Демидов, В. Ю. Папченко, Л. М. Кузнецова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. - 2013. - № 3(6). - С. 33-35. - Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpt_2013_3_6_10.
6. Melting Point Dataset: [Веб-сайт]. 2014. URL: <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.1031638.v1> (дата звернення: 01.06.2023).
7. Haynes W. M. Handbook of Chemistry and Physics . Boca Raton: CRC Press, 2016. 338 p.
8. Record of CAS RN 60-33-3 in the GESTIS Substance Database of the Institute for Occupational Safety and Health Available at <https://gestis.dguv.de/data?name=014230&lang=en>
9. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 5280934, Linolenic Acid. Retrieved November 28, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linolenic-Acid>.
10. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 5280934, Linolenic Acid. Retrieved November 28, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Linolenic-Acid>.
11. Belinska K. O. Research of the chemical composition of boney oil and development of buckets based on it // Journal of Chemistry and Technologies. 2021., No. 1 Vol. 29. P. 65-76.

Отримано в редакцію 29.06.2023
Прийнято до друку 28.11.2023

Received 29.06.2023
Approved 28.11.2023