

13. Бычкова А.А. Сорбционно-люминесцентное определение полифенольных соединений в пищевых продуктах, растительном сырье и фармацевтических препаратах: дис.канд. хим. наук: 02.00.02: защищена 26.03.13.: утв. 04.07.13 / Бычкова А.А. – О., 2013. – 184 с.
14. Теслюк, О.И. Определение кофеина по тушению сенсibiliзированной люминесценции комплексного соединения иона Tb (III) / О.И. Теслюк, С.В. Бельтюкова, Е.О. Ливенцова // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. – 2013, Т.18. вип. 1(45). – С.45-62.

УДК 665.358

DOI 10.15673/2073-8684.30/2015.38371

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЖИРНОЇ КОРІАНДРОВОЇ ОЛІЇ У ПРОЦЕСІ РАФІНАЦІЇ

Гладкий Ф.Ф. доктор технічних наук, професор*

Калина В.С. здобувач*

E-mail: viktoriya-kalina@mail.ru

* Кафедра технології жирів та продуктів бродіння

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

Луценко М.В. кандидат технічних наук, доцент

E-mail: mariwka_11@mail.ru

кафедра харчових технологій

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

пр. Гагаріна, 72, м. Дніпропетровськ, Україна, 49010

Анотація. У статті наведено результати дослідження процесу рафінації жирної коріандрової олії (ЖКО), яку отримують як побічний продукт переробки насіння коріандру. Визначено, що ефективним є тристадійний процес рафінації при співвідношенні етилового спирту : ЖКО 4:1. Рафінована таким чином ЖКО має наступні фізико-хімічні показники: кислотне число – 0,6 мг КОН/г, пероксидне число – $7 \frac{1}{2}$ ммоль О/кг, йодне число – 107 г J₂/100 г, анізидинове число – 2,2; показник заломлення – 1,4631.

Для зменшення витрат проведено ряд досліджень процесу рафінації ЖКО і встановлено можливість отримання рафінованої ЖКО при очищенні її за кімнатної температури і співвідношенні етилового спирту: ЖКО як 14:1. Досліджено можливість використання у якості екстрагенту гліцерину. Використання суміші етилового спирту та гліцерину дозволяє отримати рафіновану ЖКО з аналогічними показниками якості. Використання гліцерину дозволяє знизити собівартість готового продукту, але процес ускладнюється за рахунок трудоемності розділення фаз рафінована ЖКО та розчинник. Визначено залежність показників якості рафінованої ЖКО від зміни температури процесу її очищення та тривалості зберігання.

Ключові слова: жирна коріандрова олія нерафінована та рафінована, рафінація, вільні жирні кислоти, етиловий спирт.

Аннотация. В статье рассмотрены результаты исследования процесса рафинации жирного кориандрового масла (ЖКМ), которое получают как побочный продукт переработки семян кориандра. Определено, что эффективным является трехстадийный процесс рафинации при соотношении этилового спирта : ЖКМ 4:1. Рафинированное таким образом ЖКМ имеет следующие физико-химические показатели: кислотное число – 0,6 мг КОН/г, перекисное число – $7 \frac{1}{2}$ ммоль О/кг, йодное число – 107 г J₂/100 г, анизидиновое число – 2,2; показатель преломления – 1,4631.

Для уменьшения затрат проведен ряд исследований процесса рафинации ЖКМ и установлена возможность получения рафинированного ЖКМ при очистке его при комнатной температуре и соотношении этилового спирта : ЖКМ 14:1. Исследована возможность использования в качестве экстрагента глицерина. Использование смеси этилового спирта и глицерина позволяет получить рафинированное ЖКМ с аналогичными показателями качества. Использование глицерина позволяет снизить себестоимость готового продукта, но процесс усложняется за счет трудоемкости разделения фаз рафинированное ЖКМ и растворитель. Определена зависимость показателей качества рафинированного ЖКМ от изменения температуры процесса ее очистки и продолжительности хранения.

Ключевые слова: жирное кориандровое масло нерафинированное и рафинированное, рафинация, свободные жирные кислоты, этиловый спирт.

Вступ

Концепція здорового харчування, а також вимоги науки про харчування створюють необхідність нового підходу до вдосконалення складу, властивостей, технологій харчових продуктів, які повинні задовольняти потреби організму людини в основних харчових речовинах і енергії, а також сприяти профілактиці захворю-

вань, зберігаючи здоров'я і довголіття. Рослинні олії займають особливе місце в структурі харчування всіх груп населення. Стрімке збільшення кількості населення планети протягом останнього часу призводить до зменшення сировинних ресурсів для виготовлення якісних харчових продуктів. Розвиток сучасної харчової промисловості тісно пов'язаний зі здобутками хімічної галузі і спрямований на використання штучних

замінників харчових інгредієнтів. Використання синтетичних сполук у харчових виробництвах призводить до зниження поживної цінності смакового компоненту, якості продуктів харчування і, як правило, шкодить здоров'ю людства. Піклуючись про сучасне і майбутнє покоління населення нашої планети, необхідно уникати застосування в харчовій промисловості будь-яких синтетичних речовин. Для збільшення ресурсів харчових рослинних олій перспективним є пошук нових джерел олійної сировини. До такої сировини відноситься насіння *Coriandrum sativum*, вміст жирної коріандрової олії (ЖКО) в якій може досягати ~28 % [1-2].

Постановка проблеми

Наряду з багатьма актуальними проблемами харчової промисловості є розширення сировинної бази природних інгредієнтів. Серед олійної сировини перспективним є насіння коріандру. Жирна коріандрова олія може бути використана в харчових продуктах як джерело ненасичених кислот, зокрема як альтернатива оливковій олії. Але ЖКО набуває фізико-хімічних властивостей, які відповідають вимогам щодо харчового продукту, лише після її очищення екстрагентом – рафінації. Отже виникає потреба в дослідженні процесу рафінації технічної коріандрової олії з метою надання їй властивостей харчового продукту.

Огляд літератури

Питання дослідження технологічних та фізико-хімічних властивостей коріандрової олії розглядалось науковцями оліє-жирової галузі. Із олієвмісного насіння *Coriandrum sativum* зазвичай отримували ефірну олію. Вона володіє жовтою, відхаркувальною, болезаспокійливою і антисептичною діями, підвищує секрецію залоз травного тракту, має здатність зменшувати судоми і т.д. [3-4]. Ефірну олію отримують із насіння методом відгонки з водяною парою. При цьому отримують шрот, в якому є ЖКО, яка містить триацилгліцериди петрозелінової кислоти [5-6]. ЖКО, як побічний продукт виробництва ефірної коріандрової олії, застосовується у промислових виробництвах при виготовленні мастильних матеріалів [7]. У роботі [8] було науково обгрунтовано безпечне вживання ЖКО в якості нового харчового інгредієнту в раціоні людини. Однак нерафінована ЖКО має специфічний аромат та смак. Російськими вченими розроблено спосіб рафінації жирної коріандрової олії, який передбачає її лужну нейтралізацію, водну промивку та адсорбційну очистку від фосфоровмісних речовин з отриманням олії харчового призначення для використання в олійно-жировій промисловості [9-10]. Наведений спосіб рафінації ЖКО є багатостадійним, енерго- та ресурсовитратним. Нами у національному технічному університеті «ХПІ» попередньо було досліджено процес рафінації ЖКО етиловим спиртом за його температури кипіння 78 °С [11]. Доведено, що найкраще очищення ЖКО відбувається при співвідношенні етиловий спирт до

ЖКО як 1:4 тристадійно. При цьому кислотне число ЖКО знижується з 17,0 мг КОН/г до 0,6 мг КОН/г [11-12]. Однак залишилось нез'ясованим питання щодо дії на нерафіновану ЖКО інших розчинників.

Дослідження технологічних та фізико-хімічних властивостей ЖКО

Метою досліджень було:

- вивчення процесу рафінації ЖКО гліцерином з метою надання їй властивостей харчового продукту;
- обгрунтування параметрів та режимів процесу рафінації ЖКО екстрагентами різної природи;
- дослідження впливу температури та тривалості процесу рафінації на якість очищеної ЖКО;
- визначення фізико-хімічних показників харчової ЖКО та їх залежностей від тривалості зберігання.

Для дослідження процесу рафінації ЖКО з метою надання їй властивостей харчового продукту, було обрано в якості розчинників етиловий спирт та гліцерин. Ці речовини дозволені світовими стандартами у виробництві харчових органічних продуктів. Крім того ці речовини виробляються із сировини, що відновлюється. Етанол дозволений, як розчинник, що використовується для виробництва харчових продуктів, а гліцерин представляє інтерес як розчинник, що має низьку вартість і може бути використаний з метою зниження собівартості продукції.

Основним фізико-хімічним показником, який відрізняє рафіновану олію від нерафінованої є її кислотне число (КЧ). КЧ промислових зразків ЖКО становить 15 – 17 мг КОН/г [ТУУ 15.4-37234384-001:2010]. Рафінацію ЖКО проводили в лабораторних умовах наступним чином: змішували ЖКО з екстрагентами у необхідних пропорціях при температурі 60 °С протягом 15 – 30 хвилин при постійному перемішуванні та декантуванні очищеної олії. Результати дослідження представлено в таблиці 1.

З даних таблиці можливо зробити висновок, що у процесі рафінації ЖКО етиловий спирт та його суміш з гліцерином мали майже однаковий вплив на видалення вільних жирних кислот. Таким чином, загальні витрати етилового спирту при проведенні рафінації із застосуванням тільки його у якості розчинника складають 12 частин до 1 частини ЖКО. При таких витратах розчинника КЧ рафінованої олії досягає необхідного значення – 0,6 мг КОН/г. При проведенні рафінації ЖКО сумішшю етанолу і гліцерину їх загальні витрати становлять: 7 частин етанолу і 7 частин гліцерину до 1 частини ЖКО. Але очищення олії шляхом обробки її гліцерином та етанолом досить трудомісткий процес за рахунок ускладнення розділення багатоконпонентної суміші.

Нами попередньо було розроблено та досліджено спосіб рафінації ЖКО етанолом при температурі його кипіння 78° С [12] та при кімнатній температурі ~20° С [13]. З метою підвищення якос-

ті рафінованої олії (мінімізація окислювальних процесів) було цікаво дослідити процес рафінації ЖКО в інертній атмосфері (без доступу кисню).

Таблиця 1 – Вплив екстрагентів на кислотне число ЖКО

№ стадії видалення вільних жирних кислот	Рафінація ЖКО етиловим спиртом		Рафінація ЖКО сумішшю екстрагентів	
	Співвідношення ЖКО до етилового спирту	Кислотне число ЖКО, мг КОН/г	Співвідношення ЖКО до суміші етилового спирту та гліцерину (ЖКО:етиловий спирт:гліцерин)	Кислотне число ЖКО, мг КОН/г
1	1:4	17,0	1:1:2	10,07
2	1:4	2,3	1:1,5:1,5	5,18
3	1:4	0,6	1:1,5:2,5	2,42
4	-	-	1:1:1	1,03
5	-	-	1:2:0	0,67

Процес рафінації ЖКО в інертному середовищі складався з наступних стадій:

- дегазування ЖКО та етанолу у вакуумі водострумєневого насосу «Kartell»;
- аргонування ЖКО та етанолу;
- змішування ЖКО з етанолом (96 %) в необхідних пропорціях (1:4) двостадійно та (1:6) одностадійно при кімнатній температурі ~20°С протягом 5 – 15 хвилин при постійному перемішуванні та декантуванні очищеної олії.

У процесі рафінації ЖКО отримували три фракції: очищена олія, відпрацьований спирт та вільні жирні кислоти (17 % від загального їх вмісту у вихідній ЖКО перед рафінацією), які є цінною сировиною у виробництві миючих засобів, емульгаторів та деяких інших технічних речовинах [10].

Якість рафінованої ЖКО оцінювалась шляхом визначення її фізико-хімічних показників:

- кислотне число (КЧ) згідно ДСТУ 4350:2004;
- пероксидне число (ПЧ) згідно ДСТУ ISO 3960-2001;
- анізидинове число згідно (АЧ) ГОСТ Р 53099-2009;
- йодне число згідно (ЙЧ) ДСТУ ISO 3961:2004;
- показник заломлення згідно ГОСТ 5482-90.

Також була досліджена зміна показників якості ЖКО і вільних жирних кислот під час зберігання при кімнатній температурі при дії світла.

Результати аналізу ЖКО та її вільних жирних кислот представлені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні показники ЖКО та її вільних жирних кислот

№ п/п	Назва зразка, термін його зберігання	Назва показника				
		Кислотне число, мг КОН/г	Пероксидне число, ½ ммоль О/кг	Анізидинове число	Йодне число, г J ₂ /100 г	Показник заломлення при 20°С
1	Нерафінована ЖКО (щойно отримана)	14,0	7	3,1	107,18	1,4720
2	Нерафінована ЖКО (протягом 6 місяців)	16,0	13	4,1	104,32	1,4726
3	Нерафінована ЖКО (протягом 12 місяців)	17,0	15	4,6	102,83	1,4727
4	Рафінована ЖКО (щойно рафінована)*	0,6	7	2,2	107,20	1,4631
5	Рафінована ЖКО (протягом 6 місяців)*	0,7	41	5,2	101,11	1,4674
6	Рафінована ЖКО (протягом 12 місяців)*	0,8	306	14,0	98,45	1,4710
7	Рафінована ЖКО (щойно рафінована)**	0,6	7	2,3	107,12	1,4641
8	Рафінована ЖКО (протягом 6 місяців)**	0,7	41	5,6	101,05	1,4676
9	Рафінована ЖКО (протягом 12 місяців)**	0,8	302	13,0	98,57	1,4712
10	Рафінована ЖКО (щойно рафінована)***	0,6	6	2,1	107,51	1,4637
11	Рафінована ЖКО (протягом 6 місяців)***	0,7	38	6,0	101,30	1,4669
12	Рафінована ЖКО (протягом 12 місяців)***	0,8	298	14,1	98,64	1,4708
13	Вільні жирні кислоти (щойно рафіновані)	87,0	56	6,3	100,64	1,4689
14	Вільні жирні кислоти (протягом 6 місяців)	87,2	55	7,2	99,34	1,4700
15	Вільні жирні кислоти (протягом 12 місяців)	87,2	57	7,4	99,56	1,4712

* процес рафінації ЖКО проводили при температурі кипіння етанолу 78° С.

** процес рафінації ЖКО проводили при кімнатній температурі ~20°С.

*** процес рафінації ЖКО проводили при кімнатній температурі ~20°С (ЖКО та етиловий спирт перед рафінацією підлягали процесу аргонування).

Одержані дані експериментальних досліджень свідчать, що:

- кислотне число зразків рафінованої ЖКО не залежить від температури процесу рафінації при всіх вищенаведених умовах та незначно залежить від тривалості їх зберігання. КЧ у значному ступені характеризує якість олії. Воно вказує на відносний вміст в ній вільних жирних кислот;
- пероксидне число досліджуваних зразків значно залежить від доступу кисню під час рафінації та тривалості їх зберігання. ПЧ олії визначає кількість пероксидів у ній;
- анізидинове число досліджуваних зразків також залежить від доступу кисню в процесі рафінації та тривалості їх зберігання. АЧ визначає вміст у рослинній олії другорядних продуктів окислення (альдегідів);
- йодне число досліджуваних зразків залежить від тривалості їх зберігання. Воно характеризує вміст ненасичених кислот, які входять у склад олії. Велике значення йодного числа означає значний вміст ненасичених кислот;
- показник заломлення (n) досліджуваних зразків теж залежить від тривалості їх зберігання.

Список літератури

1. Kiralan M.. Fatty acid and volatile oil composition of different coriander registered varieties cultivated in Turkey / M. Kiralan, A. Ipek // Chemistry of Natural Compounds. – 2009. – Vol. 45. № 1. – p. 100 – 102. DOI: 10.1007/s10600-009-9240-2
2. Romadon M.F. Oil composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruit-seeds / M.F. Romadon, J.T. Morsel // European Food Research and Technology. – 2002. – Vol. 215. – № 3. – p. 204 – 209. DOI: 10.1007/s00217-002-0537-7
3. Jazia S. Essential oil, fatty acid and sterol composition of Tunisian coriander fruit different parts / Jazia Sriti, Thierry Talou. // J Sci. Food Agric. – 2009. – Vol. 89. – p. 1659 – 1654. DOI: 10.1002/jsfa.3637
4. George A. Safety assessment of coriander (*Coriandrum sativum* L.) essential oil as a food ingredient / A. George, I. Carabin // Food and Chemical Toxicology. – 2009. – Vol. 47. – № 1. – p. 22 – 34. DOI: 10.1016/j.fct.2008.11.006
5. Subbaram M. R. Determination of the Glyceride Structure of Fats. Glyceride Structure of Fats with Unusual Fatty Acid Compositions / M. R. Subbaram, C.G. Youngs // J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 1967. – Vol. 44. – № 7. – p. 425 – 428. DOI: 10.1007/BF02666785
6. Kleiman R. Search for New Industrial Oils: XVI. Umbelliflorae – Seed Oils Rich in Petroselinic Acid / R. Kleiman, J. Spencer // J. Amer. Oil. Chem. Soc. – 1982. – Vol. 59, № 1. – P. 29 – 38. DOI: 10.1007/BF02670064
7. Осейко Н.И. Исследование процесса обработки кориандрового жирного масла с целью замены им пищевых масел в промышленных производствах: дис. канд. техн. наук: 175 / Н. И. Осейко; Киевский технологический институт пищевой промышленности. – К., 1969. – 185 с.
8. Agostoni C. et al. Scientific Opinion on the safety of “coriander seed oil” as a Novel Food ingredient. – EFSA Journal. – 2013. – Vol. 11, №10. – article № 3422. DOI: 10.2903/j.efsa.2013.3422
9. Пат. РФ № 2101336, кл. С11В3/00. Способ очистки жирного кориандрового масла / М.П. Азнаурьян, Н.А. Калашева, А.Г. Анисимова. Заявлено 26.03.1993; Опубл. 10.01.1998.
10. Велетовская С.Н. Опыт рафинации жирного кориандрового масла / С.Н. Велетовская, Б.Я. Стернин, Н.И. Грибова // Труды ВНИИЖа. – Л., 1971. – 239 с.
11. Гладкий Ф.Ф. Визначення раціональних параметрів проведення рафінації жирної кориандрової олії / Ф.Ф. Гладкий, В.С. Калина, М.В. Луценко // Харчова наука і технологія. – Одеса: ОНАХТ, 2013. – № 4 (25). – с. 98 – 101.
12. Пат. Україна № 9213, МПК (2014.01) С11В 3/00. Спосіб рафінації жирної кориандрової олії / В.С. Калина, Ф.Ф. Гладкий, М.В. Луценко, В.О. Шляпников. Бюл. № 15. Заявлено 30.12.2013; Опубл. 11.08.14.

Показник заломлення – важливий критерій доброякісності рослинної олії. Згірклі олії характеризуються підвищеним значенням n.

Висновки

Найкращі результати фізико-хімічних показників у досліджуваних зразках ЖКО рафінованої щойно отриманої досягаються майже при всіх вищенаведених умовах рафінації: з використанням в якості розчинника етилового спирту, етилового спирту та гліцерину, а також за умов проведення рафінації в інертному середовищі. Ми пропонуємо проведення процесу рафінації ЖКО при кімнатній температурі з метою енергозбереження, але зі збільшеним співвідношенням ЖКО:етанолу (1:14) та з мінімальним доступом кисню. Застосування в якості екстрагенту гліцерину дозволяє зробити процес рафінації економічним, але він є трудомістким. Тому пропонуємо здійснювати рафінацію ЖКО лише етиловим спиртом.

Перспективним є дослідження рафінації ЖКО з використанням ферментного препарату, а також цікавим є дослідження використання в якості екстрагенту самого гліцерину.