



Зберігання та переробка продукції

УДК 665.1
© 2024

ВСТАНОВЛЕННЯ РАЦІОНАЛЬНИХ УМОВ ЕКСТРАГУВАННЯ АНТИОКСИДАНТІВ ІЗ КОРИ ДУБА ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ОЛІЄЖИРОВІЙ ГАЛУЗІ

Н.С. Старосельська¹, З.П. Федякіна²

¹кандидат технічних наук

Український науково-дослідний інститут олій та жирів
Національної академії аграрних наук України
просп. Дзюби, 2а, м. Харків, 61019, Україна

e-mail: ¹ntlstaroselska@gmail.com, ²pererobka.fatoil@gmail.com

ORCID: ¹0009-0007-1513-1336, ²0000-0003-3794-8068

Надійшла 16.09.2024

Мета. Встановити раціональні умови екстрагування з кори дуба речовин з антиоксидантними властивостями, які в подальшому застосовуватимуться в олієжировій галузі. **Методи.** Пероксидне число соняшникової олії визначали за стандартною методикою, а її окиснювальну стабільність — за прискореним методом «активного кисню», що передбачає встановлення періоду індукції з урахуванням зміни пероксидного числа під час витримування олії за певної температури. Для встановлення раціональних умов екстрагування антиоксидантних речовин застосували повний факторний експеримент першого порядку. **Результати.** Досліджено періоди індукції вихідного та дослідних зразків соняшникової олії, до яких додавали антиоксидантні речовини, вилучені з кори дуба за різних параметрів екстрагування. Встановлено залежність періоду індукції соняшникової олії від таких параметрів екстрагування, як співвідношення рослинна сировина : розчинник (гідромодуль), об'ємна частка етилового спирту в екстрагенті (%), температура екстрагування (°C). Сумарна концентрація екстрактів-антиоксидантів в олії становила 0,02% у перерахунку на суху речовину. Дослідження процесу зростання пероксидного числа олії за наявності екстрактів проводили при температурі 110 °C. Розраховано математичну модель залежності періоду індукції олії від умов екстрагування антиоксидантних речовин та проаналізовано її адекватність. **Висновки.** Визначено раціональні умови вилучення антиоксидантних речовин з кори дуба, за яких спостерігається максимальний період індукції соняшникової олії (304 хв): співвід-

ношення рослинна сировина : розчинник (гідромодуль) — 1:5; об'ємна частка етилового спирту в екстрагенті — 30%; температура екстрагування — 75°C. За цих умов екстракт з кори дуба дає змогу підвищити період індукції соняшникової олії у 1,9 раза. Досліджені антиоксидантні речовини рекомендується застосовувати для підвищення окиснювальної стабільності олій, жирів та жировмісних продуктів. Це дасть можливість підвищити якість, безпечність та мінімальний термін придатності різних видів харчових продуктів, до складу яких входять олії та жири.

Ключові слова: рослинний антиоксидант, кора дуба, соняшникова олія, період індукції, окиснювальна стабільність, математична модель.

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202411-11>

Олії та жири є важливими складовими раціону харчування людини, а також сировиною для виробництва продукції багатьох галузей промисловості. Проблемою, пов'язаною зі зберіганням та використанням олій і жирів, є їхня схильність до окиснювального та гідролітичного псування. Саме окиснювальними процесами зумовлений невеликий термін придатності жировмісних харчових продуктів [1]. Для уповільнення цих процесів використовують антиоксиданти різної природи та різного механізму дії. Так, для застосування у харчових продуктах перспективним є використання антиоксидантів рослинного походження, які не лише чинять антиоксидантну дію, а й підвищують харчову цінність продукту [2].

Рослинна сировина (зокрема, лікарські трави) містить низку цінних складових, що запобігають процесам окиснювального псування або затримують їх. До антиоксидантних речовин, які входять до складу рослин, належать вітаміни (токоферолі, аскорбінова кислота), рослинні феноли та тиолові антиоксиданти (глутатіон, ліпоєва кислота), каротиноїди, фолати, селен, цинк. Автори праці [3] повідомляють про високу антиоксидантну активність водорозчинного екстракту зеленого чаю та жиророзчинного екстракту розмарину по відношенню до жирових основ спредів. Природні антиоксиданти діють за різними механізмами, уповільнюючи окиснювальні процеси: знищення вільних радикалів, хелатування металів, відновлення металів тощо [4].

Добавки рослинного походження використовують і для підвищення харчової цінності та терміну придатності молочних продуктів. Їх рекомендується [5] застосовувати у таких концентраціях на 100 г продукту: біофлавоноїди, виділені із сої, — 0,025%; екстракт із листя женьшеню — 0,05%; екстракт із плодів ацеролі — 0,05%; біофлавоноїди, виділені із цитрусових, — 0,025%; екстракт із листя подорожника — 0,025%; екстракт брусниці — 0,05%.

Поліфенольні комплекси з відходів переробки калини, лимонника та винограду амурського ефективно підвищують окиснювальну стабільність соєвої олії [6].

У праці [7] досліджували антиоксиданти флавоноїдної природи (кверцетин), амінокислотного виду (цистеїн, лізин, метіонін, триптофан), вищих ефірів галоївої кислоти (додецилгалат). Найефективнішим виявився кверцетин, який вдвічі підвищує стійкість молочного жиру до окиснення.

Серед антиоксидантів амінокислотної природи, що обривають ланцюг автоокиснення молочного жиру на стадії утворення первинних продуктів окиснення (пероксидів), перешкоджаючи тим самим утворенню вторинних, найбільшу активність виявив цистеїн. Він підвищує стійкість жиру до окиснення в 1,6 раза. Досить ефективним є вищий ефір галоївої кислоти.

Загалом активність рослинних антиоксидантів зумовлена дією фенольних сполук, що перебувають у синергетично активному поєднанні з амінокислотами та

іншими органічними кислотами. У складі кори дуба виявлені дубильні речовини: похідні галлової та елагової кислот (15–20%); пентозани (13–14%), пектинові речовини (до 6%), кверцитин; мікрота макроелементи: магній, залізо, калій, кальцій, марганець, мідь, алюміній, нікель; вітаміни: РР, С, В1, В2, В6; цукор; білки; крохмаль; левулін; речовини пірогаллової групи [8].

Мета досліджень — встановити раціональні умови екстрагування із кори дуба речовин з антиоксидантними властивостями, що в подальшому використовуватимуться в олієжировій галузі з метою підвищення терміну придатності, поліпшення якості та смаку продукції.

Матеріали і методи досліджень. Для досягнення поставленої мети було проведено планування експерименту та обрано інтервали варіювання факторів, що впливають на ефективність вилучення антиоксидантних речовин з кори дуба; проведено дослід з окиснення соняшникової олії за наявності таких речовин; визначено умови екстрагування, за яких отримані екстракти-антиоксиданти виявлятимуть максимальну активність. Дослідним зразком слугувала олія соняшникова рафінована дезодорована виморожена марки П (ДСТУ 4492:2017). Значення пероксидних чисел для встановлення періодів індукції визначали згідно з ДСТУ 4570:2006. Обробку результатів досліджень виконано з використанням програмного пакета MathCad 9.0.

Результати досліджень. Усі дослідження процесу зростання пероксидного числа соняшникової олії за наявності екстрактів проводили при температурі 110 °С. Період індукції соняшникової олії в початковому вигляді (без додавання антиоксидантів) становив 160 хв.

Під час планування експерименту використано таке кодування перемінних:

- співвідношення рослинна сировина: розчинник (гідромодуль) x_1 : нижній рівень (–1) становить 0,1, верхній рівень (+1) — 0,2;
- об'ємна частка етилового спирту в екстрагенті x_2 : нижній рівень (–1)

дорівнює 30%, верхній рівень (+1) — 70%;

- температура екстрагування x_3 : нижній рівень (–1) становить 50 °С, верхній рівень (+1) — 75 °С.

Сумарна концентрація екстрактів-антиоксидантів в олії становила 0,02% у перерахунку на суху речовину.

Для визначення раціональних умов екстрагування антиоксидантних речовин було використано повний факторний експеримент першого порядку з відповідними даними:

- число основних дослідів — 8;
- число паралельних дослідів — 2;
- кількість коефіцієнтів у рівнянні регресії $n = 8$.

Рівняння регресії для повного факторного експерименту першого порядку має вигляд:

$$Y = a + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3,$$

де a — вільний член рівняння регресії; $b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$ — коефіцієнти рівняння регресії; x_1, x_2, x_3 — відповідні значення факторів варіювання.

Функція відгуку являє собою період індукції соняшникової олії. Матрицю планування експерименту та значення функцій відгуку наведено в таблиці.

Розрахунок значень критерію Кохрена та перевірка однорідності вибірових дисперсій показали, що $G_{\text{рас}} = 0,478$. Табличне значення критерію Кохрена $G_{\text{таб}}$ становить 0,6798. Оскільки $G_{\text{рас}} < G_{\text{таб}}$, то дисперсії однорідні.

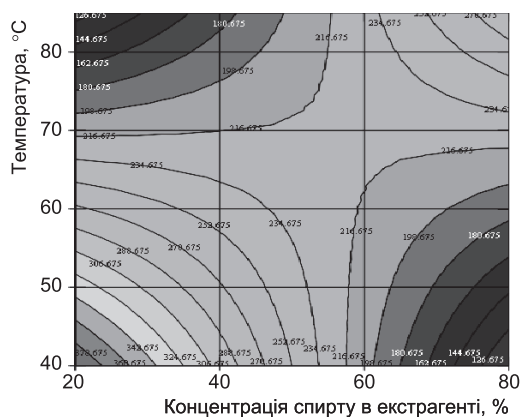
В результаті розрахунку похибки досліду або дисперсії відтворюваності встановлено, що $S_{20} = 8,375$. Розрахувавши середньоквадратичне відхилення коефіцієнтів рівняння регресії, отримали, що $S_{b_j} = 0,723$.

Далі розраховували табличне значення критерію Стьюдента: $t_{\text{таб}} = 2,31$. Якщо розрахункове значення цього критерію $t_j < t_{\text{таб}}$, то j -й коефіцієнт вважається незначущим та приймається рівним нулю. Згідно з результатами розрахунку, значущими є 7 із 8 коефіцієнтів рівняння регресії.

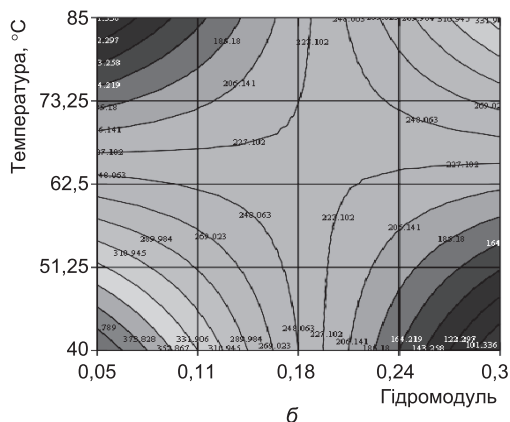
Наступний етап дослідження полягав у визначенні дисперсії адекватності

Розширена матриця планування експерименту та значення функцій відгуку

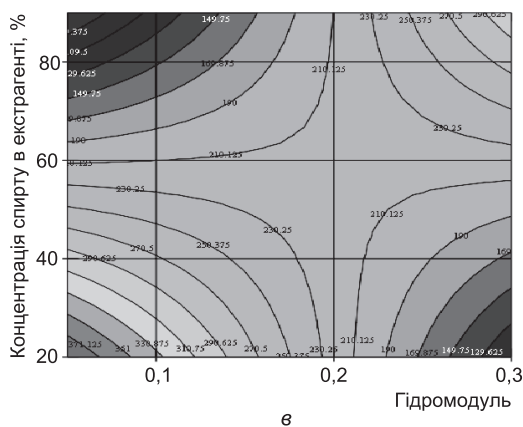
Номер досліду	x_0	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$	Період індукції соняшникової олії, хв	
									Експеримент	Розрахунок
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	234,5	234,4
2	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	236,0	236,1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	237,5	237,6
4	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	214,0	214,1
5	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	192,0	191,9
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	304,0	303,9
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	179,0	178,9
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	221,0	



а



б



в

Залежність періоду індукції соняшникової олії від різних параметрів екстрагування речовин з антиоксидантною дією: концентрація етанолу та температура екстрагування (а); температура екстрагування та співвідношення рослинної сировини : екстрагент (б); концентрація етанолу та співвідношення рослинної сировини : екстрагент (в)

отриманої математичної моделі: $S_{2ad} = 0,25$ та розрахунку критерію Фішера: $F_{ras} = 0,03$. Табличне значення критерію Фішера F_{tab} становить 5,32. Оскільки $F_{ras} < F_{tab}(f_{ad}, f_0)$, $f_{ad} = N - L$, $f_0 = N(m - 1)$, то можна стверджувати, що отримане рівняння адекватно описує досліджуваний процес.

Рівняння регресії після розкодування та вилучення незначущих факторів набуває такого вигляду:

$$Y = 1544,1 - 6712,5x_1 - 22,55x_2 - 19,5x_3 + 110,5x_1x_2 + 100x_1x_3 + 0,3x_2x_3 - 1,6x_1x_2x_3,$$

де x_1 — співвідношення рослинна сировина : розчинник (гідромодуль); x_2 — об'ємна

частка етилового спирту в екстрагенті, %; x_3 — температура екстрагування, °С.

Із застосуванням отриманого рівняння регресії було побудовано проєкції поверхонь відгуку швидкості окиснення соняшникової олії (рисунок).

Аналіз отриманих даних дає підстави стверджувати, що найефективнішим варіантом екстрагування є застосування екстракту-антиоксиданту, отриманого за співвідношення рослинна сировина : розчинник (гідромодуль) 1:5 та температури екстрагування 75°С; об'ємна частка етилового спирту в екстрагенті має становити 30%. У такому разі період індукції олії є максимальним — він становить 304 хв.

Висновки

Визначено режим екстрагування речовин-антиоксидантів з кори дуба, за якого антиоксидантна активність екстрактів є максимальною: співвідношення рослинна сировина : розчинник (гідромодуль) — 1:5; об'ємна частка етилового спирту в екстрагенті — 30%; температура екстрагування — 75 °С. За цих умов екстракт з кори дуба зумов-

лює зростання періоду індукції соняшникової олії у 1,9 раза. Отримані результати дають змогу не лише суттєво підвищити окиснювальну стабільність олій, жирів та жировмісних продуктів, а й поліпшити органолептичні, фізико-хімічні характеристики та показники безпеки різних видів жировмісної харчової продукції.

Staroselska N.¹, Fediakina Z.²

Ukrainian Research Institute of oils and fats of NAAS, 2A Dziuba Ave., Kharkiv, 61019, Ukraine; e-mail: ¹ntlstaroselska@gmail.com, ²pererobka.fatoil@gmail.com; ORCID: ¹0009-0007-1513-1336; ²0000-0003-3794-8068

Establishment of rational conditions for extracting antioxidants from oak bark for use in the oil and fat industry

Goal. To establish rational conditions for extracting substances with antioxidant properties from oak bark, which will be used in the oil and fat industry in the future. **Methods.** The peroxide number of sunflower oil was determined according to the standard method, and its oxidative stability was determined according to the accelerated method of «reactive oxygen», which involved setting the induction period taking into account the change in the peroxide number during the oil's exposure to a certain temperature. To establish rational conditions for the extraction of antioxidant substances, a full factorial experiment

of the first order was used. **Results.** The induction periods of original and experimental sunflower oil samples, to which antioxidant substances extracted from oak bark under different extraction parameters were added, were studied. The dependence of the induction period of sunflower oil on such extraction parameters as the ratio of vegetable raw materials: solvent (hydromodule), volume fraction of ethyl alcohol in the extractant (%), and extraction temperature (°C) was established. The total concentration of antioxidant extracts in the oil was 0.02% on a dry matter basis. The study of the process of increasing the peroxide number of oil in the presence of extracts was carried out at a temperature of 110 °С. A mathematical model of the dependence of the oil induction period on the conditions of extraction of antioxidant substances was calculated and its adequacy was analyzed. **Conclusions.** Rational conditions for the extraction of antioxidant substances from oak bark were determined, under which the maximum induction period of sunflower oil was observed (304 min): the ratio of vegetable

raw materials: solvent (hydromodule) — 1:5; the volume fraction of ethyl alcohol in the extractant was 30%; the extraction temperature was 75°C. Under these conditions, the oak bark extract made it possible to increase the induction period of sunflower oil by 1.9 times. The studied antioxidant substances were recommended to be used to increase the oxidative stability of oils,

fats, and fat-containing products. This will make it possible to increase the quality, safety, and minimum shelf life of various types of food products, which include oils and fats.

Key words: *plant antioxidant, oak bark, sunflower oil, induction period, oxidative stability, mathematical model.*

DOI: <https://doi.org/10.31073/agrovisnyk202411-11>

Бібліографія

1. *Waheed S., Hasnain A., Ahmad A.* Evaluating the potential of botanical extracts and fractions as substitutal of chemical antioxidants in edible oils. *Pakistan journal of botany.* 2017. N 50. P. 1999–2004.

2. *Granato D., Santos J., Salem R.* et al. Effects of herbal extracts on quality traits of yogurts, cheeses, fermented milks, and ice creams: a technological perspective. *Current opinion in food science.* 2018. N 19. P. 1–7.

3. *Doğan E., Gökmen C.* Evolution of food antioxidants as a core topic of food science for a century. *Food Research International: CRC Press.* 2018. V. 105. P. 76–93.

4. *Brunetti C., Di Ferdinando M., Fini A.* et al. Flavonoids as antioxidants and developmental regulators: relative significance in plants and humans. *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. P. 3540–3555.

5. *Adu O.B., Fajana O.O., Ogunrinola O.O.* et al. Effect of continuous usage on the natural

antioxidants of vegetable oils during deep-fat frying. *Scientific African.* 2019. V. 5. P. 1–7.

6. *Liu Z., Bruins M.E., de Bruijn W.J.C., Vincken J.P.* A comparison of the phenolic composition of old and young tea leaves reveals a decrease in flavanols and phenolic acids and an increase in flavonols upon tea leaf maturation. *J. of Food Composition and Analysis.* 2020. V. 86. P. 103385.

7. *Skrypnik L., Grigorev N., Michailov D.* et al. Comparative study on radical scavenging activity and phenolic compounds content in water bark extracts of alder (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn.), oak (*Quercus robur* L.) and pine (*Pinus sylvestris* L.). *Eur. j. of wood and wood products.* 2019. V. 77. P. 879–890.

8. *Drozd P., Pырzynska K.* Assessment of polyphenol content and antioxidant activity of oak bark extracts. *Eur. j. of wood and wood products.* 2018. V. 76(2). P. 793–795.