

AUGU EĻĻAS KĀ IZEJVIELA DAŽĀDU VĒRTĪGU PRODUKTU RAŽOŠANAI

VEGETABLE OILS AS RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF SUITABLE PRODUCTS

RASMA SERŽANE, MAIJA STRĒLE, KRISTĪNE ZIHMANE,
EMĪLIJA GUDRINIECE

Rīgas Tehniskā universitāte, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte,
Āzenes 14/24, Rīga, LV-1048, Latvija

Tālr. : + 371 7089220, fakss: + 371 7615765, e-pasts: mara@ktf.rtu.lv

Abstract. *Importance of vegetable oils in food industry is fast growing due to rising popularity of the wholesome food. Application of vegetable oils in different technical branches is connected with tendency to promote utilization of renewable raw materials and production of environmentally friendly products. Vegetable oils can be used for frying and salads as well as spices extracts, food additives, for massages, aromatherapy a.o. Wide field for utilization of vegetable oils is production of biodiesel fuel (fatty acid methyl- and ethylesters). Investigations about stabilization of pumpkin seed and oilseed pumpkin oils with BHT, ascorbylpalmitate and ascorbic acid were carried out. Investigations on oxidative stabilization of rape oil methyl- and ethylesters RME, REE (biodiesel fuels) with antioxidants at room and 60 °C temperature were carried out. Investigations about antioxidant properties of rosemary, basil and ginger extracts were carried out.*

Keywords: *vegetable oils, rosemary extract, biodiesel fuel REE, RME, oxidative stability.*

Ievads

Pasaulē arvien vairāk rodas nepieciešamība pēc atjaunojamām izejvielām. Eiropas Komisijas pieņemtajā „Baltajā grāmatā” noteikts mērķis – līdz 2010. gadam divkārtot atjaunojamo izejvielu ražošanu.

Augu eļļas ir derīgas kā izejviela ļoti plaša spektra nozarēs. To nozīme pārtikas rūpniecībā pieaug sakarā ar strauji pieaugošo veselīga uztura popularitāti. Augu eļļas jau senatnē lietotas arī kosmētiskiem un ārstnieciskiem mērķiem. Tehnikas nozarēs uz augu eļļu bāzes tradicionāli ražo pernicas, smēreļļas. Pēdējā laikā, sakarā ar naftas resursu izsīkšanu un apkārtējās vides aizsardzības prasībām, arvien aktuālāka kļūst nepieciešamība pēc alternatīviem enerģijas resursiem.

Pieaugot transportam, krasi pieaug piesārņojuma līmenis atmosfērā, kura sekas jūtam jau šodien. Viens no alternatīvās enerģijas veidiem ir biodeģviela, ko iegūst no augu eļļām. Biodīzeļdegvielu iegūst, eļļas pāresterificējot ar zemākajiem (metil-, etil-) spirtiem [1]. Tās iegūšana ir bezatkritumu process, jo radušies blakusprodukti – spraukumi, jēlglicerīns, nātrija vai kālija fosfāti – atrod plašu pielietojumu. Biodīzeļdegviela sniedz dubultu ekoloģisko efektu, t.i., gan izmantošanas zonas lokālajos mērogos, gan globālā mērogā, ierobežojot siltumnīcas efektu. Pastāv iespēja biodīzeļdegvielas ražošanai izmantot lietotas pārtikas eļļas vai to pārstrādes produktus [2]. Tas dod vēl papildus ekoloģisko efektu, jo šie produkti tiek izmesti kā atkritumi poligonos.

Pēdējā laikā liela vērība tiek veltīta hidraulisko šķidrumu, dzesējošo metālapstrādes šķidrumu, zāģeļļu u.c. smērvielu iegūšanai no augu eļļām [3]. Tās ir videi piemērotas smēreļļas, jo izgatavotas no atjaunojamiem resursiem, kas ātri noārdās, un kurām nav negatīvas iedarbības uz cilvēkiem, vidi un ekosistēmu.

Nākotnē paredzama augu eļļu, kā arī biodīzeļdegvielas blakusprodukta jēlglicerīna kā izejvielu avota izmantošana tādu polimēru ražošanai, kas ātri bioloģiski noārdās [4]. Rapšu spraukumus un salmus, tos briketējot, var izmantot cietā kurināmā ražošanai [5]. Augu eļļu katalītiskā krekinga rezultātā no tām var iegūt benzīnu [6].

Augu eļļu plašā lietošana pārtikā saistīta ar tajās esošo neaizstājamo taukskābju saturu, kā arī ar citu vērtīgu vielu – vitamīnu, antioksidantu u.c. klātbūtni.

Mūsu vairāk pētītās eļļas ir rapšu un linu, bet esam sākuši pētījumus arī par virkni citām augu eļļām [7]. Nosakot linu, kaņepju, ķirbju, magoņu, sarkanā āboliņa, vilkābeles sēklu un vīnogu kauliņu eļļu taukskābju saturu, redzams, ka tās satur daudz linoīl- un linolēnskābes (60-80 %). Tās ir neaizstājamās taukskābes, kas neveidojas cilvēka organismā un ir jāuzņem ar uzturu. Uzskata, ka linoīl- un linolēnskābes optimālās attiecības ir 70:30. Kaņepju eļļai šī attiecība ir tuva optimālai (74:26). Nepiesātinātās taukskābes viegli oksidējas eļļu glabāšanas laikā. Eļļu oksidēšanos var aizkavēt, lietojot antioksidantus. Rudzu un kviešu asnu eļļas ir dabiskā antioksidanta – E vitamīna – avots (~ 500 mg/100g), arī vīnogu kauliņu, ķirbju sēklu un riekstu eļļas ir bagātas ar antioksidantiem.

Esam veikuši rapšu, rīpšu, linu un kaņepju eļļu stabilizēšanu ar antioksidantiem BHT (2,6-ditrešbutil-4-metilfenols), askorbīnskābi, askorbilpalmitātu. Oksidatīvās stabilitātes ziņā eļļas var sarindot: rīpšu > rapšu > kaņepju eļļa, bet labākais antioksidants izrādījās askorbilpalmitāts un askorbīnskābe [7].

Pēdējā laikā lielu interesi izraisa dabīgo antioksidantu, piemēram, augu ekstraktu lietošana eļļu stabilizēšanai. Laba antioksidanta efektivitāte konstatēta salvijas [8], mārsmilgas, kalnumētras [9], sezama sēklu [10], propolisa ekstraktiem [11].

Rapšu eļļas metil- un etilesteri RME, REE, tāpat kā eļļas, ir pakļauti oksidēšanās procesiem, jo satur tās pašas taukskābes. Iepriekš [12] veikti stabilitātes pētījumi. Labākais antioksidants RME stabilizēšanai izrādījās askorbilpalmitāts 0,5 % no esteru masas.

Mūsu pētījumu mērķis bija turpināt dažādu augu eļļu, kuras satur daudz nepiesātināto taukskābju, kā arī rapšu eļļas metil- un etilesteru RME, REE stabilizēšanu, kā arī pētīt dažādu augu, kas satur dabīgos antioksidantus, eļļas ekstraktu antioksidantu īpašības.

Materiāli un metodes

Augu eļļu stabilitātes pētījumiem izvēlējāmies divu šķirņu ķirbju eļļas: ķirbju *Cucurbita pepo* un eļļas ķirbju *Cucurbita pepo* L. sēklu eļļas. Eļļas iegūtas SIA *DUO AG* ar auksto spiešanas metodi 40 °C temperatūrā. Tās ātri oksidējas, jo satur daudz nepiesātināto taukskābju (eļļas ķirbju eļļā – 83,8 %, ķirbju eļļā – 90,4 %). Ķirbju eļļa ir vērtīga eļļa, to nosaka augstais linoīlskābes saturs: eļļas ķirbju eļļā 35 %, ķirbju eļļā – 82,6 %. Kā zināms, tā ir polinepiesātinātā ω-6 neaizvietojamā taukskābe. Ķirbju eļļu lieto ārstniecībā iekaisumu, īpaši prostatīta, ārstēšanai.

Augu ekstraktu antioksidantu īpašību pētījumiem izmantojām rozmarīna, bazilika un ingvera rīpšu eļļas ekstraktus. Šie augi satur dabiskos antioksidantus, un tos iespējams audzēt Latvijas klimatiskajos apstākļos. Rīpšu eļļa ir piemērota garšaugu ekstraktu iegūšanai, jo tā ir bez specifiskas smaržas un garšas. Lietoti 0,5 % augu ekstrakti, rēķinot uz rīpšu sēklu masu. Ekstrakti iegūti SIA *DUO AG* pēc īpašas tehnoloģijas [13].

Rapšu eļļas metil- un etilesteru RME un REE stabilizēšanai lietojām SIA *Delta Rīga* ražotnes RME un RTU laboratorijā iegūtus REE paraugus.

Kā antioksidantus lietojām BHT, askorbilpalmitātu un askorbīnskābi. Augu eļļām pievienojām 0,02 % antioksidanta, rēķinot uz eļļas masu, rapšu eļļas esteriem RME, REE – 0,5 % antioksidanta, rēķinot uz estera masu.

Paraugus gatavo: ķirbju eļļām un rapšu eļļas esteriem RME, REE antioksidantus BHT un askorbilpalmitātu izšķīdina 100 ml eļļas (estera), maisot 10 min 80 °C temperatūrā. Lai pievienotu askorbīnskābi ķirbju eļļām, to izšķīdina destilētā ūdenī (0,02 g askorbīnskābes 0,08 ml ūdens), pievieno eļļai un intensīvi maisa 10 min 60 °C temperatūrā. Sagatavotos paraugus, kā arī rozmarīna, bazilika un ingvera rīpšu eļļas ekstraktus ielej 20 ml eļļā, pievieno ūr kontrolparaugu bez antioksidanta.

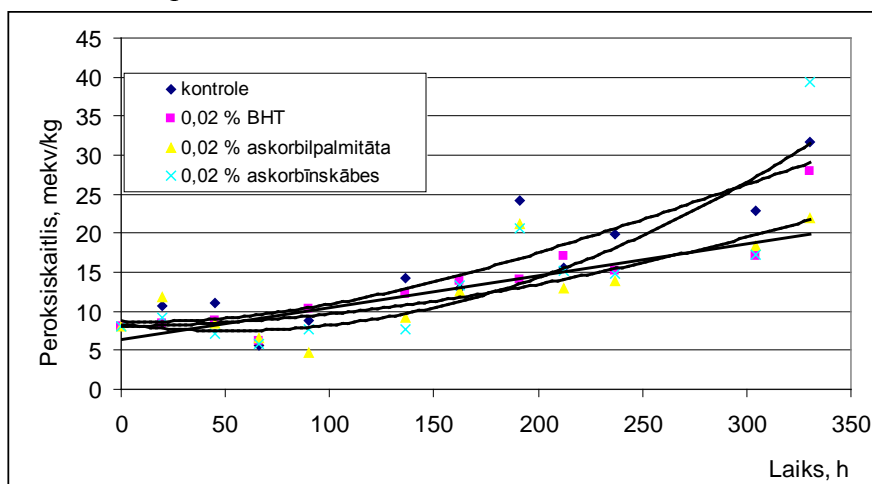
Oksidatīvo stabilitāti augu eļļām nosakām, uzglabājot paraugus paaugstinātā temperatūrā, lai paātrinātu tajos esošos oksidācijas procesus. Paraugus uzglabā termostatā 60 °C temperatūrā. Rapšu eļļas esteriem RME, REE oksidatīvā stabilitāte, pievienojot antioksidantus, 60 °C temperatūrā noteikta iepriekš [12]. Veicām salīdzinošus pētījumus, uzglabājot RME, REE istabas temperatūrā, noslēgtos stikla traukos, nepieklūstot saules gaismai.

Paraugus analizējam, regulāri nosakot peroksiskaitli pēc ISO 3690 metodes un skābes skaitli pēc EN ISO 660 metodes. Augu eļļu un to esteru oksidatīvo stabilitāti raksturo indukcijas periods, kura laikā eļļai peroksiskaitlis ≤ 20 , esteriem ≤ 50 mekv/kg.

Rezultāti un to izvērtējums

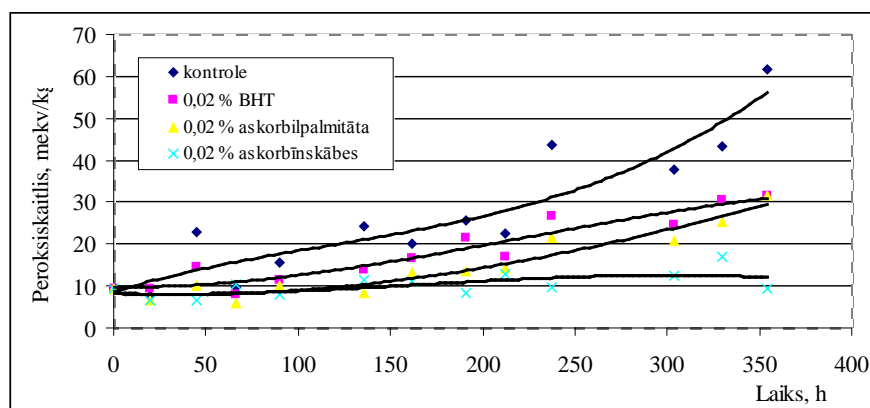
Ķirbju eļļas satur daudz nepiesātināto taukskābju, tādēļ mums likās interesanti noteikt to oksidatīvo stabilitāti. Iepriekš noteicām [7], ka ķirbju sēklu un eļļas ķirbju sēklu eļļas taukskābju saturs ir šāds: palmitīnskābe 9,5 % un 10,2%; stearīnskābe – 0,1 un 6,0 %; oleīnskābe – 7,8 un 49,3 %; linolskābe – 82,6 % un 34,5 %. Eļļu oksidēšanu veicām 60 °C temperatūrā, jo temperatūrās, augstākās par 100 °C, notiek hidroperoksīdu sadalīšanās, līdz ar to peroksiskaitli nav iespējams noteikt [10].

Ķirbju sēklu eļļas stabilizēšanas rezultāti attēloti 1. att. Pievienoto antioksidantu iedarbība uz eļļu ir gandrīz vienāda: BHT – 1,3, askorbilpalmitāts –1,4 un askorbīnskābe –1,2 reizes pagarina eļļas oksidatīvās stabilitātes periodu.



1. attēls. Ķirbju eļļas oksidatīvā stabilitāte 60 °C

Eļļas ķirbju sēklu eļļas stabilizēšanas rezultāti redzami 2. att. Antioksidanti uz šo eļļu iedarbojas dažādi. BHT un askorbilpalmitāta piedeva palielina tās oksidatīvo stabilitāti 1,7 un 2,2 reizes, turpretī askorbīnskābe palielina eļļas stabilitāti 3 reizes, pie kam ar askorbīnskābi ir ļoti garš indukcijas periods – 350 stundās eļļas peroksiskaitlis nepārsniedz 12 mekv/kg. Salīdzinot ķirbju sēklu un eļļas ķirbju sēklu eļļas oksidatīvo stabilitāti bez antioksidanta piedevas, redzams, ka ķirbju sēklu eļļa ir gandrīz 2 reizes stabilāka par eļļas ķirbju eļļu, t.i., peroksiskaitli 20 mekv/kg tā sasniedz 225 stundās, bet eļļas ķirbju eļļa – 125 stundās.



2. attēls. Eļļas ķirbju eļļas oksidatīvā stabilitāte 60 °C

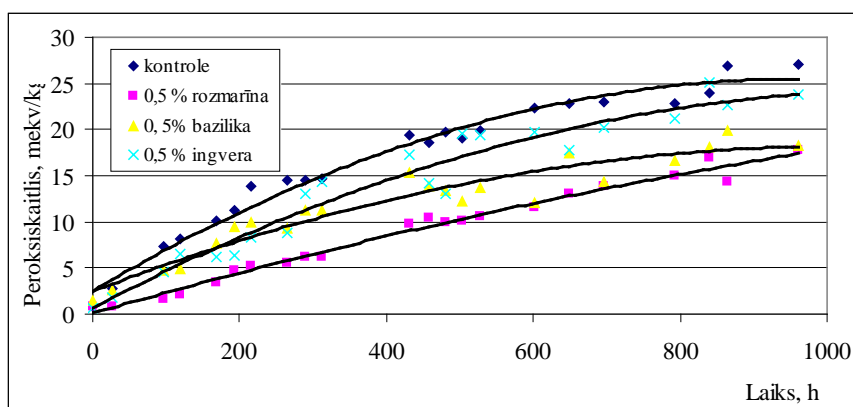
Pārbaudījām iegūto garšaugu ekstraktu antioksidantu īpašības. Garšaugu – rozmarīna, bazilika un ingvera ekstraktu iegūšanai kā bāzes eļļu izvēlējāmies ripšu eļļu, jo tā ir neitrāla eļļa, bez īpašas smaržas un garšas. Lai eļļa ekstraktu iegūšanas procesā nebūtu jākarsē, garšaugus

pievienoja ripša sēklām (0,5 % sausa auga uz sēklu masu) eļļas spiešanas procesā (*SIA DUO AG*).

Dabisko antioksidantu – rozmarīna, bazilika un ingvera – ietekmi uz ripšu eļļas stabilitāti skat. 3. att. Vislabākās antioksidanta īpašības uzrāda rozmarīns. Rozmarīna, bazilika un ingvera pievienošana ripšu eļļai palielina tās oksidatīvo stabilitāti 3, 1,8 un 1,5 reizes, attiecīgi.

Salīdzinot dabisko augu ekstraktu antioksidantu īpašības ar iepriekš lietotajiem BHT, askorbilpalmitātu un askorbīnskābi [7], redzam, ka rozmarīns ir 2 reizes efektīvāks antioksidants, kā askorbilpalmitāts, askorbīnskābe un BHT.

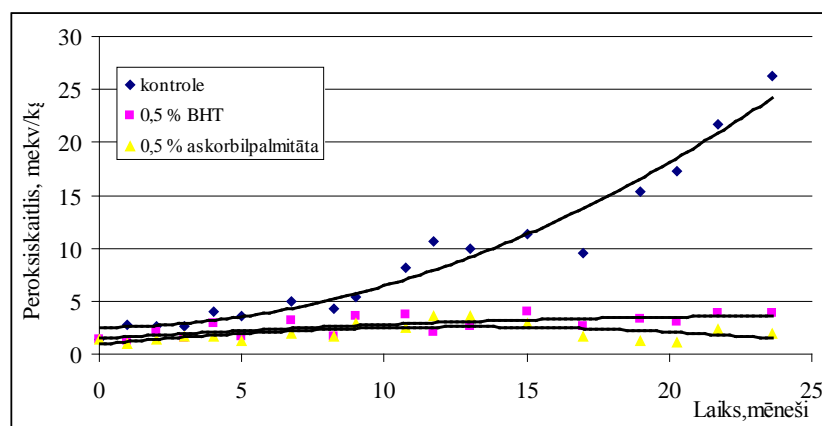
Ingveram ir tādas pašas antioksidanta spējas kā askorbīnskābei, bet bazilikam – kā askorbilpalmitātam.



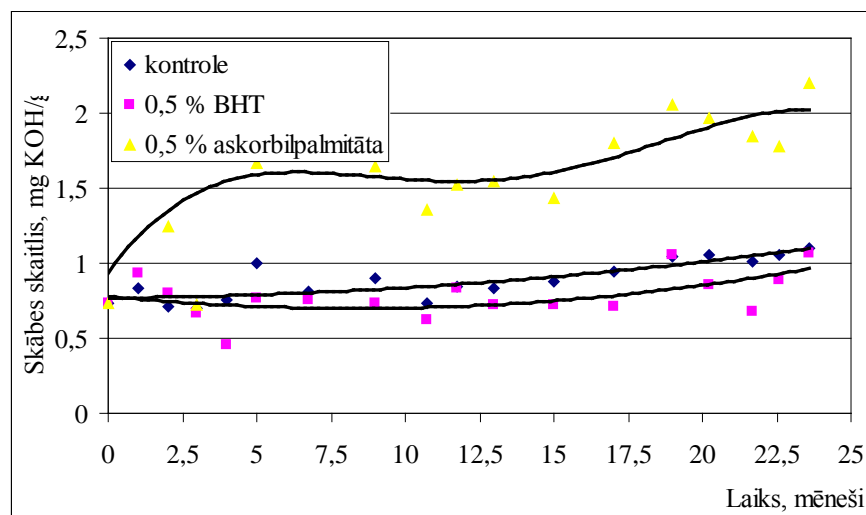
3.attēls. Rapšu eļļas oksidatīvā stabilitāte 60 °C

Iepriekš [12] ir noteikta RME un REE oksidatīvā stabilitāte paaugstinātā (60 °C) temperatūrā, pievienojot antioksidantus BHT un askorbilpalmitātu. BHT uzlaboja RME un REE stabilitāti, attiecīgi, 1,8 un 2,1 reizes, bet askorbilpalmitāts ~ 4 reizes. Šajos pētījumos RME un REE oksidatīvo stabilitāti noteicām, uzglabājot paraugus istabas temperatūrā 2 gadus un periodiski nosakot tiem peroksi- un skābes skaitļus. RME oksidēšanās pētījumu rezultāti istabas temperatūrā atspoguļoti 4. un 5.att.; redzams, ka oksidatīvās stabilizēšanas norise šādos apstākļos nedaudz atšķiras no paātrinātās oksidēšanas rezultātiem [12]. Istabas temperatūrā esteru oksidēšanās antioksidantu klātienē tiek aizkavēta efektīvāk – abu antioksidantu iedarbības rezultātā RME indukcijas periods praktiski nav beidzies – 2 gadu laikā peroksiskaitlis nepārsniedz 4 mekv/kg, kamēr bez antioksidanta piedevas RME straujāka oksidēšanās sākas jau pēc 18-20 mēnešiem.

Skābes skaitlis RME oksidēšanās procesos mainās maz, vienīgi askorbilpalmitāta klātbūtnē tas ir nedaudz paaugstināts – 1,5-2,0 mgKOH/g, kamēr RME bez antioksidanta un ar BHT piedevu ir robežās 0,5-1,0 - mgKOH/g.

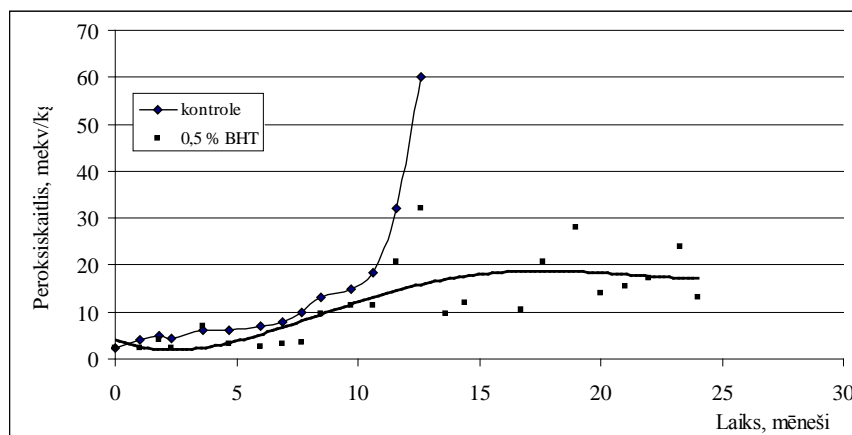


4.attēls. RME oksidatīvā stabilitāte istabas temperatūrā

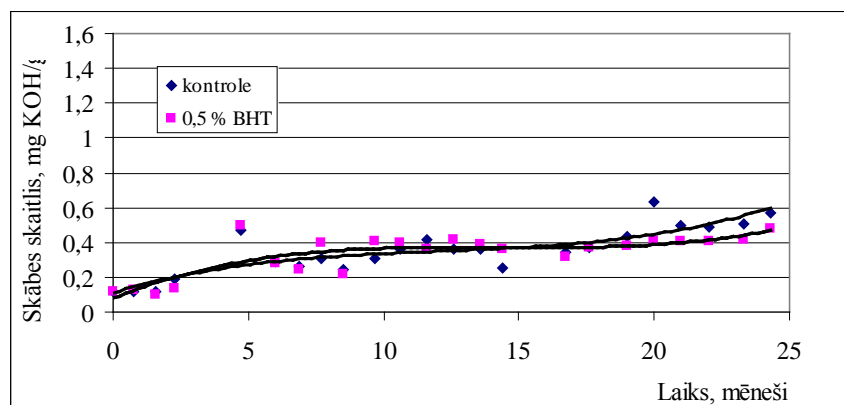


5.attēls. RME oksidatīvā stabilitāte istabas temperatūrā

REE oksidatīvās stabilitātes pētījumi istabas temperatūrā veikti, pievienojot antioksidantu BHT. Rezultāti atspoguļoti 6. un 7. att. Atšķirībā no RME, REE istabas temperatūrā bez antioksidanta oksidējas ātrāk, jau pēc 12 mēnešu uzglabāšanas notiek straujš peroksiskaitļa pieaugums. Indukcijas periods abiem paraugiem ir līdzīgs, t.i., ~ 12 mēneši, lai gan pēc tam BHT ietekmē oksidēšanās tiek efektīvi kavēta – 2 gadu garumā peroksiskaitlis praktiski nepārsniedz 20 mekv/kg.



6.attēls. REE oksidatīvā stabilitāte istabas temperatūrā



7.attēls. REE oksidatīvā stabilitāte istabas temperatūrā

Arī REE skābes skaitlis, līdzīgi kā RME, 2 gadu laikā bez antioksidanta, gan ar BHT piedevu mainās maz, robežās 0,3-0,6 mgKOH/g, kas ir vēl mazāks lielums, salīdzinot ar RME.

Salīdzinot REE stabilizēšanu, glabājot paraugus istabas un 60 °C temperatūrā, redzam, ka, tāpat kā RME stabilizēšanas pētījumos, istabas temperatūrā esteru oksidēšanās antioksidantu klātbūtnē tiek aizkavēta efektīvāk.

Pētījumu rezultāti rāda, ka antioksidanti BHT un askorbilpalmitāts stabilizē rapšu eļļas etilesterus RME un REE. Oksidēšanās procesa novērtējumu izmantotā pētījumu metode – stabilitātes noteikšana istabas vai paaugstinātā temperatūrā – būtiski nemaina.

Secinājumi

1. No augu eļļām iegūti produkti:
 - ķirbju sēklu eļļas (2 šķirnes), kas derīgas kā pārtikas piedevas ar ārstniecisku iedarbību,
 - ripšu eļļas garšaugu (rozmarīna, bazilika, ingvera) ekstrakti ar antioksidantu īpašībām, derīgi gan kā garšvielu ekstrakti, gan eļļu stabilitātes uzlabotāji,
 - rapšu eļļas metil- un etilesteri, derīgi kā biodiēļdegviela.
2. Veikti ķirbju sēklu eļļas stabilizēšanas pētījumi. Atrasts, ka:
 - bez antioksidanta ķirbju sēklu eļļa ir stabilāka par eļļas ķirbju sēklu eļļu,
 - 0,02 % (masas %) BHT, askorbilpalmitāta un askorbīnskābes uzlabo ķirbju eļļas oksidatīvo stabilitāti 1,3, 1,4 un 1,2 reizes, bet eļļas ķirbju eļļas – 1,7, 2,2 un 3 reizes.
3. Veikti garšaugu ekstraktu antioksidantu īpašību pētījumi. Atrasts, ka labākās antioksidantu īpašības piemīt rozmarīnam. Rozmarīns uzlabo ripšu eļļas oksidatīvo stabilitāti 3, baziliks – 1,8 un ingvers – 1,5 reizes.
4. Veikti rapšu eļļas metil- un etilesteru RME, REE oksidatīvās stabilitātes pētījumi antioksidantu BHT un askorbilpalmitāta klātbūtnē, uzglabājot šos paraugus istabas temperatūrā. Atrasts, ka 0,5 % (masas %) antioksidantu piedeva nodrošina esteru stabilitāti ilgāk kā divus gadus.
5. Salīdzinot oksidatīvās stabilitātes noteikšanas metodes, uzglabājot paraugus istabas un paaugstinātā (60 °C) temperatūrā, atrasts, ka stabilitātes pētījumos veiksmīgi var lietot paātrināto metodi.

Summary

Following valuable products were obtained from vegetable oils:

- pumpkin seed oils (2 varieties), suitable as food additives with medicinal effect,
- colza oil extracts of rosemary, basil and ginger with antioxidant properties, suitable both as spice extracts and as antioxidants for oils,
- rapeseed methyl- and ethylesters, suitable as biodiesel.

Investigations stability of pumpkin seed oil were carried out. It was found, that:

- without antioxidant pumpkin seed oil is more stable than oil pumpkin seed oil,
- 0.02 % (m/m) BHT, ascorbylpalmitate and ascorbic acid improve oxidative stability of pumpkin seed oil 1,3, 1,4 and 1,2 times, but oilseed pumpkin oil – 1,7, 2,2 and 3 times, correspondingly.

Investigation of antioxidative properties of spices extracts was carried out. Rosemary improved oxidative stability of colza oil 3 times, basil – 1,8 and ginger – 1,5 times.

Oxidative stability of methyl- and ethylesters (RME, REE) of rapeseed oil in the presence of antioxidants BHT and ascorbylpalmitate was studied at room temperature. It was found, that 0.5 % (m/m) additive of antioxidants prolonged stability of esters more than two years.

It turned out that results obtained by two methods of determination of oxidative stability – at room temperature and at elevated (60 °C) temperature – are similar comparable and the fast method (at elevated temperature) can be successfully applied for investigation of stability.

Literatūra

1. Ballerini D., Hillion G. Methanolysis of vegetable oils. *Actualite Chimique*, 11-12. 2002, p.64-69.
2. Kumars S., Gupta A.K., Naik S.N. Conversion of non-edible oil into biodiesel. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 62, No.1-2, 2003, p.124-132.
3. Norrby T., Kopp M. Environmentally adapted lubricants in Swedish forest industry – a critical review and case study. *Industrial Lubrication & Tribology*, 52. 2000, p.116-124.
4. Haasmaa K., Paronen T.P., Urtti A.O., Peltonen S., Heikkila M.E., Vuorenmaa J. Solventless hydrophobic biodegradable polymer dispersions, their manufacture and uses. Pat. WO 9749, 762 (31.12.1997).
5. Kronbergs E., Šmits M. Biomasu pētījumi kondicionēšanas procesu mehanizācijai. IV Starptautiskās zinātniski praktiskās konferences „Vide. Tehnoloģija. Resursi” materiāli. 26-28. jūnijs, 2003, RA: Rēzekne, 145.-149.lpp.
6. Furrer R.M., Bakhshi N.N. Catalytic conversion of tall oil and plant oils to gasoline range hydrocarbons using shape selective catalyst HZSM-5. Proc. of the Symposium „Energy from Biomass and Wastes”, Chicago, 13-17 February, 1989, p.897-914.
7. Strēle M., Seržane R., Zihmane K., Gudriniece E. Investigations of the stability of vegetable oils. *Vagos*, Kaunas, 66, No.19, 2005 (in print).
8. Bandonienė D., Gruzdienė D., Venskutonis P.R. Antioxidant activity of sage extracts in rapeseed oil irradiated with UV-rays. *Nahrung/Food*, 2, No.45, 2001, p.105-108.
9. Kazernaviciute R., Venskutonis P.R., Gruzdienė D. Application of plant extracts and synthetic antioxidants for rapeseed oil stabilization. *Food Technology and Quality Evaluation*, 2003, p.203-208.
10. Suja K.P., Abraham J.T., Thamizh S.N., Jayalekshmy A., Arumughan C. Antioxidant efficacy of sesame cake extract in vegetable oil protection. *Food Chem.*, No.84, 2004, p.393-400.
11. Nagai T., Inoue R., Inoue H., Suzuki N. Preparation and antioxidant properties of water extract of propolis. *Food Chem.*, No.80, 2003, p.29-33.
12. Strele M., Serzane R., Zihmane K., Rabkevica S., Gudriniece E. Antioxidants in the stabilization of biodiesel fuels RME and REE. Proc. of the International Conference „New methods, means and technologies for applications of agricultural products”, 18-19 October, 2003, Kaunas, p.43-46.
13. Poišs G. Vairārkomponentu augu eļļu ražošana ar aukstās izspiešanas paņēmieni. Pat. LV 13200 B (20.06.2004).