

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 665.338, 665.584.2

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.5/49>

Андріянова М.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Головенко В.О.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Руднєва Л.Л.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Сухий К.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ЕКСТРАГУВАННЯ ОЛІЇ КАШТАНУ КІНСЬКОГО З ПОДАЛЬШИМ ВИКОРИСТАННЯМ ЇЇ В РЕЦЕПТУРІ КРЕМУ ДЛЯ РУК

У сучасному світі люди щодня стикаються з найрізноманітнішими зовнішніми подразниками, які знищують тонку захисну плівку на поверхні шкіри, залишаючи її незахищеною. Сухість шкіри може бути викликана безліччю різних причин, при цьому кількість рідини, що виробляється шкірою, виявляється недостатньо для її зволоження, шкіра стає сухою, шорсткою, може тріскатися і навіть кровоточити. Для покращення захисних властивостей запропоновано рецептуру крему для рук з додаванням олії кінського каштану як функціонального компоненту. Олію отримали в процесі екстрагування з каштану кінського гексаном та ізопропіловим спиртом у стаціонарному шарі в апараті Сокслета. Як екстрагенти були використані розчинники гексан та ізопропіловий спирт. Досліджено вплив ступеня подрібнення частинок рослинної сировини на вихід екстрагованої олії. Встановлено, що зі зменшенням фракції вихід продукту збільшується, але зменшення фракції нижче ніж 1–2 мм не призводить до подальшого збільшення виходу. Показано, що в процесі екстракції інтенсивне вилучення компонентів з каштану кінського звичайного відбувається до 360 хв., подальше підвищення часу майже не впливає на вихід продукту. Визначено йодне число, кислотне число, естерне число, число омилення, показник заломлення для екстрактів, за результатами чого встановлено, що отримані продукти знаходяться на межі між невисихаючими і напіввисихаючими жирними оліями. Отримано математичну модель процесу екстракції рослинної олії з каштану кінського гексаном у вигляді рівняння множинної регресії першого порядку. Встановлено, за допомогою повного 4-ьох факторного експерименту, що фракційний склад в межах від 1 мм до 5 мм не впливає на вихід продуктів екстрагування гексаном. Найбільший вплив на вихід продуктів має співвідношення гексану до наважки каштану. Вплив температури екстракції зі збільшенням часом процесу зменшується. При використанні такого функціонального компоненту, як олія каштану було виявлено, що крем для рук на її основі має матуючий ефект, чинить протизапальну та антибактеріальну дію, нормалізує роботу сальних залоз, тонізує шкіру.

Ключові слова: екстракція, каштан кінський, ступінь подрібнення, розчинники, каштанова олія, крем для рук.

Постановка проблеми. Рослинні олії – основна сировина, що використовується для виробництва біодизеля, лікарських, косметичних препаратів та ін. [1]. Стрімкий розвиток різних галузей промисловості потребує не лише збільшення обсягів виробництва олій з традиційної рослинної

сировини (соняшникової, ріпакової, соєвої, пальмової та інших олій), але й пошук та збільшення обсягів добування цільових продуктів з рослинної сировини нетрадиційного призначення. Прикладом такої сировини є каштан кінський, жолуді та ін. [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Каштан кінський звичайний широко розповсюджений на території нашої країни. Крім того, він має унікальний хімічний склад, високу харчову і біологічну цінність, містить широкий спектр фізіологічно функціональних інгредієнтів. Тому використання рослинної олії та інших цільових продуктів з цієї сировини є важливим для фармакологічної, косметичної, сільськогосподарської та інших галузей промисловості [3, 4].

В основному жири, олії та інші цільові продукти на сучасних виробництвах отримують методами настоювання, пресування, екстрагування або їх комбінацією. В процесі механічного пресування у шроті залишається близько 15 % олії. Глибоке вилучення олії можливе у два етапи: механічне пресування насіння і подальше екстрагування олії із одержаного шроту.

Проблематика вилучення олії здебільшого зумовлена структурою насіння, що нерідко характеризується наявністю тонкої плівки, яка захищає зерно від навколишнього середовища. Тому видалення цільових компонентів із рослинної сировини порівняно з мінеральними речовинами є набагато складнішим процесом і потребує відповідної технології для підвищення ефективності.

Метою статті є дослідження процесу екстракції рослинної олії з каштану кінського та отримання математичної моделі процесу, з подальшим впровадженням отриманої олії як функціонального компоненту у рецептурі крему для рук.

Виклад основного матеріалу. Екстрагування здійснювали у апараті Сокслета. Як екстрагенти були використані розчинники гексан та ізопропіловий спирт. Для визначення показників якості отриманих рідких продуктів використовували стандартні методи. Йодне число визначали за ДСТУ ISO 3961:2004, кислотне число – ДСТУ 4350:2004, число омилення – ДСТУ ISO 3657:2004, показник заломлення – ДСТУ 4492:2005 та молекулярну масу криоскопічним методом.

Математичну модель процесу екстракції рослинної олії з кінського каштану гексаном отримали у вигляді поліному першого порядку. Для розрахунку коефіцієнтів рівняння регресії, тобто залежності виходу продуктів екстрагування $Y = f(\phi, m, \tau, t)$ від розміру фракції (ϕ), співвідношенню гексану до наважки каштану (m), часу (τ) та температури екстрагування (t) вибрали повний факторний експеримент.

Досліджуючи процес екстракції у апараті Сокслета, експериментальні данні показали, що про-

тягом екстракції концентрація олії збільшується для кожної фракції та розчинника (табл. 1, 2). У процесі екстракції інтенсивне вилучення компонентів олії відбувається до 360 хвилин. Далі концентрація олії у зразку практично не змінюється. Також слід відмітити, що спостерігається незначний позитивний вплив ступеня подрібнення сировини на вихід олії від розміру фракції. Це свідчить про те, що з подрібненням збільшується поверхня контакту фаз. Із зменшенням розміру фракції збільшується концентрація олії в пробах та вихід продукту. Однак зменшення розміру фракцій сировини пов'язане із зростанням енергозатрат на реалізацію процесу, а саме на подрібнення. Тому необхідно визначити оптимальні умови процесу, враховуючи вплив дисперсності на механізм вилучення цільового компоненту.

Таблиця 1
Результати екстракції олії каштану кінського звичайного ізопропіловим спиртом

Час, хв	С, г/л		
	до 0,25 мм	1 – 2 мм	5 – 7 мм
120	15,86	21,24	9,47
240	18,57	21,34	13,54
360	19,73	21,47	17,84
480	19,78	21,57	17,93

Таблиця 2
Результати екстракції олії каштану кінського звичайного гексаном

Час, хв	С, г/л		
	до 0,25 мм	1 – 2 мм	5 – 7 мм
120	3,57	4,21	2,60
240	5,25	5,81	4,21
360	8,13	8,51	5,34
480	8,12	8,58	5,42

Таблиця 3
Характеристика продуктів, отриманих при екстрагуванні

	Гексаном	Ізопропіловим спиртом	Олія каштану кінського звичайного (промислова)
Кислотне число, мг КОН/г	7,29	4,33	5,59
Число омилення, мг КОН/г	176,00	224,00	204,00
Ефірне число, мг КОН/г	168,71	219,67	198,41
Йодне число, г I ₂ /100 г	104,80	103,76	94,80
Показник заломлення	1,474	1,451	1,474
ММ	764,5954	-	888,6509

Для продуктів, отриманих після дистиляції міцели, було визначено основні характеристики рослинних олій, дані яких представлено у таблиці 3. Зважаючи на дані КЧ, ЙЧ та інших характеристик, отримані продукти знаходяться на межі між невисихаючими і напіввисихаючими жирними оліями. Це не суперечить даним літератури про значення йодного числа жирної олії з каштану кінського звичайного, яке знаходиться в межах 90–109.

Досліджуючи математичну модель процесу екстракції рослинної олії з каштану кінського гексаном оцінювали значимість коефіцієнтів рівнянь регресії перевіряли при рівні ризику 0,05 за допомогою t-критерію Стьюдента.

Функція відклику, яка відображає залежність виходу продуктів екстрагування від розміру фракції (ϕ), співвідношенню гексану до наважки каштану (m), часу (τ) та температури екстрагування (t) за результатами проведеного повного факторного експерименту в кодованих значеннях змінних факторів набула такого вигляду:

$$Y = 14,625 + 4,875 \cdot x_2 + 4,875 \cdot x_3 + 1,875 \cdot x_4 + 1,625 \cdot x_2 \cdot x_3 + \dots \quad (1)$$

Для отримання рівняння регресії в натуральному вигляді визначили основний (нульовий) рівень для кожного технологічного параметру процесу екстрагування та його інтервал варіювання:

– розмір фракції (ϕ , мм);

$$X_{1_0} = \frac{5+1}{2} = 3, \Delta X_1 = \frac{5-1}{2} = 2;$$

співвідношенню гексану до наважки каштану (m , г/г);

$$X_{2_0} = \frac{20+10}{2} = 15, \Delta X_2 = \frac{20-10}{2} = 5;$$

час екстрагування (τ , хв);

$$X_{3_0} = \frac{80+40}{2} = 60, \Delta X_3 = \frac{80-40}{2} = 20;$$

температура екстрагування (t , °C).

$$X_{4_0} = \frac{40+20}{2} = 30, \Delta X_4 = \frac{40-20}{2} = 10.$$

Для перекодування значень технологічних параметрів процесу екстрагування після підстановки в формулу величин основного рівня та інтервалу варіювання вона набуває вигляду для відповідних факторів:

– розмір фракції (ϕ , мм);

$$x_1 = \frac{\phi - 3}{2}, \quad (2)$$

– співвідношенню гексану до наважки каштану (m , г/г);

$$x_2 = \frac{m - 15}{5}, \quad (3)$$

– час екстрагування (τ , хв);

$$x_3 = \frac{\tau - 60}{20}, \quad (4)$$

– температура екстрагування (t , °C).

$$x_4 = \frac{t - 30}{10}. \quad (5)$$

Після підстановки виразів (2)–(5) в (1), проведення перетворень і спрощень рівняння регресії в натуральних величинах технологічних параметрів набувають такого вигляду:

$$Y = m(0,035\tau + 0,05t - 0,000625\tau t - 1,5) \quad (6)$$

Після перевірки адекватності отриманої моделі даному технологічному процесу екстрагування за F-критерієм Фішера виявилось, що F_p менше $F_{табл.}$, то гіпотеза про адекватність рівнянь регресії була прийнята.

З отриманих рівнянь регресії як в кодованих значеннях змінних факторів (6), так і в натуральних величинах технологічних параметрів (6) видно, що розмір фракції у межах 1–5 мм не впливає на вихід продуктів екстракції з каштану кінського гексаном.

Отримане рівняння регресії в кодованих та натуральних величинах може використовуватися для розрахунку виходу продукту екстрагування у залежності від співвідношення гексану до наважки каштану (m), часу (τ) та температури екстрагування (t), які відповідно знаходяться в таких межах:

– співвідношенню гексану до наважки каштану (m , г/г);

$$10 \leq m \leq 20;$$

– час екстрагування (τ , хв);

$$40 \leq \tau \leq 80;$$

– температура екстрагування (t , °C).

$$20 \leq t \leq 40.$$

Для дослідження впливу технологічних параметрів процесу екстрагування (змінних факторів) на вихід продуктів екстрагування побудували поверхні відгуку в залежності від двох змінних факторів (третій фактор знаходився на постійному нижньому рівні, основному (нульовому) рівні або верхньому рівні).

З отриманого рівняння та графіків 1–3 видно, що на вихід продуктів екстрагування впливає співвідношенню гексану до наважки каштану (m , г/г), час (τ , хв) та температура екстрагування (t , °C). При цьому максимальний вихід продуктів екстрагування спостерігається при максимальному значенні цих факторів.

Також слід відмітити, що при збільшенні часу екстрагування вплив температури процесу на вихід продуктів зменшується при всіх співвідношеннях гексану до наважки каштану (рис. 1). При збільшенні часу екстрагування до 80 хв. температура процесу в межах дослідів (20–40°C) на вихід продуктів не впливає (рис. 1 та 2 в). Аналізуючи коефіцієнти рівняння регресії можна зробити висновок, що температура на вихід продуктів

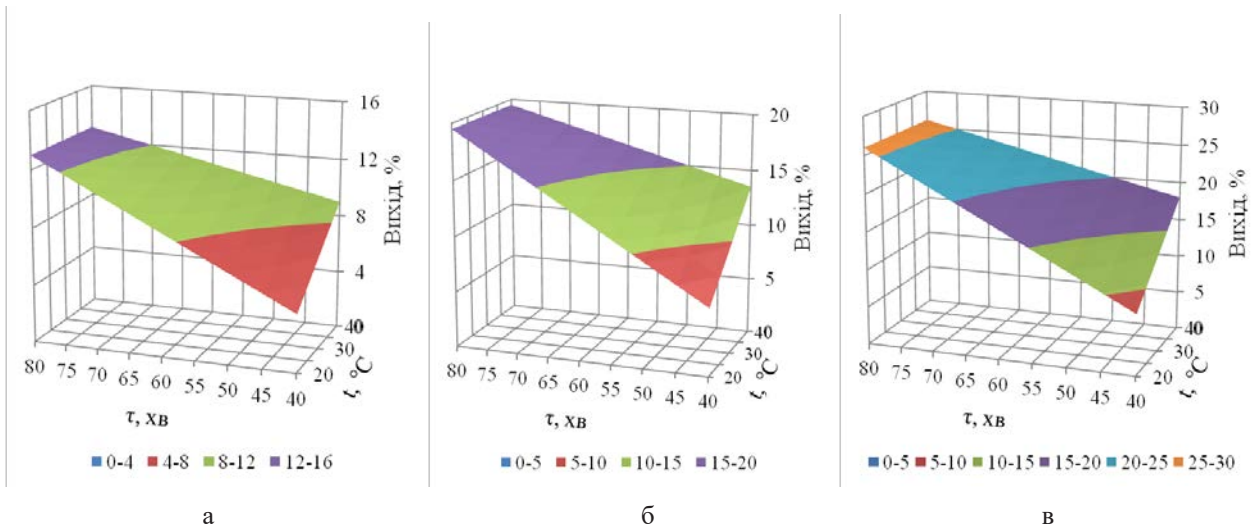


Рис. 1. Залежність виходу продуктів екстрагування гексаном від тривалості та температури процесу при фіксованому співвідношенню гексану до наважки каштану: а – $m=10$ г/г, б – $m=15$ г/г, в – $m=20$ г/г

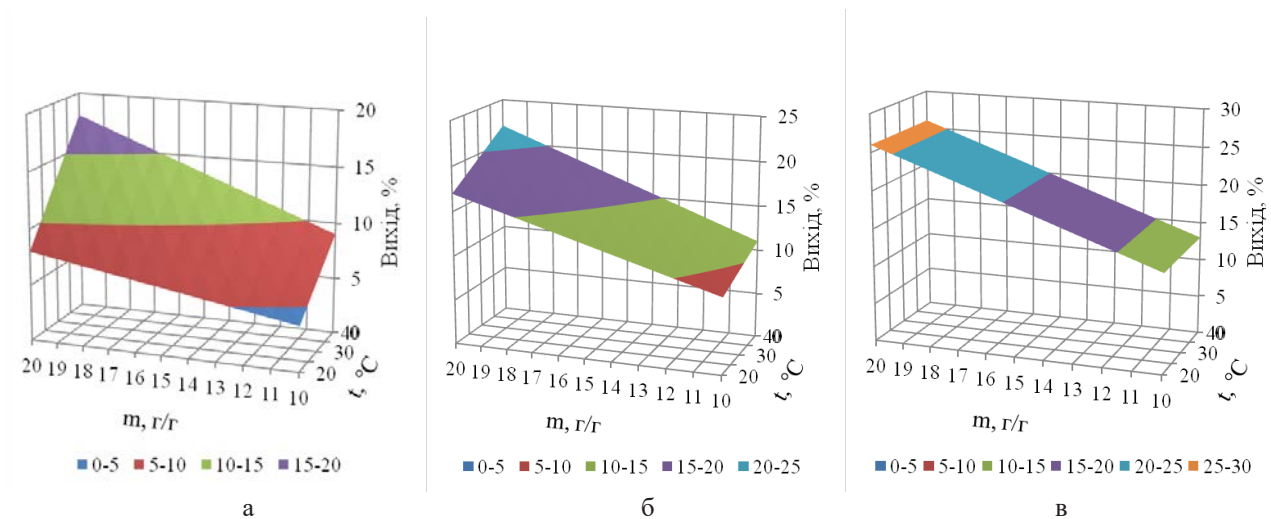


Рис. 2. Залежність виходу продуктів екстрагування гексаном від співвідношенню гексану до наважки каштану та температури процесу при фіксованій тривалості процесу: а – $\tau=40$ хв., б – $\tau=60$ хв., в – $\tau=80$ хв

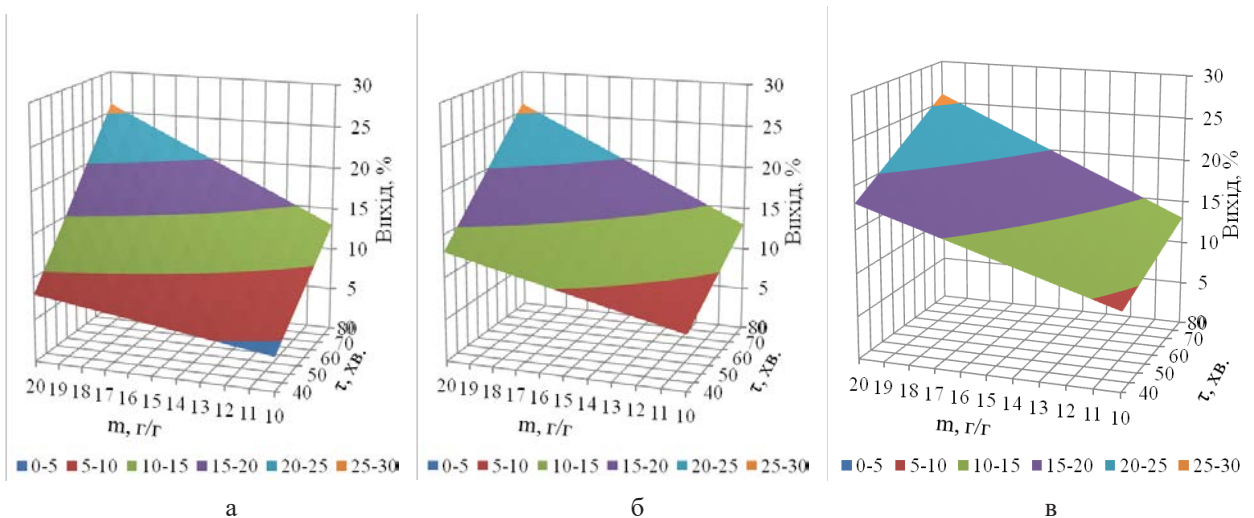


Рис. 3. Залежність виходу продуктів екстрагування гексаном від співвідношенню гексану до наважки каштану та тривалості процесу при фіксованій температурі процесу: а – $t=20^{\circ}\text{C}$, б – $t=30^{\circ}\text{C}$, в – $t=40^{\circ}\text{C}$

Порівняння органолептичних показників зразків розроблених косметичних кремів відповідно ДСТУ 4765:2007

Кількість олії каштану кінського, %	Органолептичні показники зразків крему	pH	Відповідність ДСТУ 4765:2007
0,02	Однорідна кремоподібна маса без сторонніх домішок, білого кольору	4,74	+ / –
0,2	Однорідна кремоподібна маса без сторонніх домішок, білого кольору	6,53	+
1	Однорідна кремоподібна маса без сторонніх домішок, білого кольору	7,68	+
2	Однорідна кремоподібна маса без сторонніх домішок, блідо-жовтого кольору	8,11	+
5	Однорідна кремоподібна маса без сторонніх домішок, жовтого кольору	9,48	+ / –

екстрагування впливає на початку процесу в 1,4 рази суттєвіше, але з часом цей вплив зменшується.

На початку експерименту чим більше співвідношення гексану до наважки каштану, тим більший вплив на вихід продукту екстрагування має температура (рис. 2). Чим менше температура процесу екстрагування, тим більше впливає час процесу на вихід продуктів (рис. 3). Також слід відмітити, що вплив співвідношенню гексану до наважки каштану на вихід продуктів екстрагування суттєво не залежить від температури та часу процесу.

На другому етапі роботи було виготовлено косметичні креми для рук та було визначено вплив функціональних компонентів в кількостях 0,2; 0,4; 0,6; 1; 2 та 5 % (табл. 4).

Всі креми за консистенцією є однорідними (без згустків, грудочок, розшарувань) та стабільні. Креми легко видавлюються з туб і легко наносяться на поверхню шкіри та швидко нею поглинаються. Встановлено, що оптимальним є додавання олії кінського каштану у рецептуру крему для рук у кількості від 0,2 до 2 %. Подальше збіль-

шення кількості олії каштану кінського призводить до збільшення pH, що не відповідає вимогам ДСТУ 4765:2007 та буде мати негативний вплив на шкіру людини.

Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі. В роботі показано, що для екстракції олії з каштану кінського оптимальною є ступінь подрібнення не більше 5 мм. Встановлено, що гексан як екстрагент рослинної олії кращий, ніж ізопропіловий спирт. За допомогою повного 4-ьох факторного експерименту встановлено, що фракційний склад в межах від 1 мм до 5 мм не впливає на вихід рослинної олії з каштану кінського при екстрагуванні гексаном. Показано, що найбільший вплив на вихід продуктів має співвідношення гексану до наважки каштану. При цьому зі збільшенні часу процесу екстракції вплив температури зменшується. Запропоновано використання олії кінського каштану у рецептурі крему для рук. Встановлено, що зразки кремів відповідають вимогам нормативних документів, а також отримані креми мають матуючий ефект та чинять протизапальну та антибактеріальну дію.

Список літератури:

1. Chekhova, I. World trends of oil market development. *The Economic Discourse*. 2021. (3), 54–62. <https://doi.org/10.36742/2410-0919-2020-3-6>
2. Jurek, I., Szuplewska, A., Chudy, M., Wojciechowski, K. Effect of the oat, horse chestnut, cowherb, soy, quinoa and soapwort extracts on skin-mimicking monolayers and cell lines. *Journal of surfactants and detergents*. 2022. 25(2), 185-192. <https://doi.org/10.1002/jsde.12553>
3. Syed, I.R., Sukhcharn, S., Saxena, D.C. Evaluation of Physical and Compositional Properties of Horse-chestnut (*Aesculus indica*) Seed. *Journal of Food Processing Technology*. 2016. 7 (3), 561-567. <https://doi.org/10.4172/2157-7110.1000561>
4. Brestensky, M., Nitrayova, S., Patraš, P., Heger, J., Nitray, J. Effect of the supplementation linseed oil, inulin and horse chestnut into a high fat diet on the fatty acid profile of pigs. *Ciencia Rural*. 2016. 46(11), 1992-1997. <https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20151382>.

Andriianova M.V., Holovenko V.O., Rudnieva L.L., Sykhyy K.M. DEVELOPMENT OF HORSE CHESTNUT OIL EXTRACTION TECHNOLOGY WITH ITS FURTHER USE IN THE HAND CREAM RECIPE

In today's world, people daily encounter a wide variety of external irritants that destroy the thin protective film on the surface of the skin, leaving it unprotected. Dry skin can be caused by many different reasons, while the amount of fluid produced by the skin is not enough to moisturize it, the skin becomes dry, rough, can crack and even bleed. To improve the protective properties, a hand cream formulation with the addition of horse chestnut oil as a functional component is proposed. The oil was obtained in the process of extraction from horse chestnut with hexane and isopropyl alcohol in a stationary layer in a Soxhlet apparatus. Solvents hexane and isopropyl alcohol were used as extractants. The effect of the degree of grinding of plant material particles on the yield of extracted oil was studied. It was established that with a decrease in the fraction, the yield of the product increases, but a decrease in the fraction below 1–2 mm does not lead to a further increase in the yield. It is shown that in the process of extraction, intensive extraction of components from horse chestnut takes place up to 360 min., further increase in time has almost no effect on the output of the product. The iodine number, acid number, ester number, saponification number, and refractive index of the extracts were determined, as a result of which it was established that the obtained products are on the border between non-drying and semi-drying fatty oils. A mathematical model of the process of extracting vegetable oil from horse chestnut with hexane in the form of a first-order multiple regression equation was obtained. It was established, with the help of a complete 4-factor experiment, that the fractional composition in the range from 1 mm to 5 mm does not affect the yield of the products of extraction with hexane. The ratio of hexane to the weight of chestnut has the greatest influence on the product yield. The influence of the extraction temperature decreases with increasing process time. When using such a functional component as chestnut oil, it was found that the hand cream based on it has a matting effect, has an anti-inflammatory and antibacterial effect and tones the skin.

Key words: extraction, horse chestnut, grinding degree, solvents, chestnut oil, hand cream.