

СТАБІЛІЗАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОКИСЛЕННЯ ОЛІЙ У ПРОМИСЛОВИХ УМОВАХ

***Анотація.** Жир – один з найлабільніших компонентів, що входить до складу харчових продуктів. Продукти окислювальних перетворень жирів є не лише небажаними, з точки зору збереження органолептичних властивостей, а небезпечними для організму людини (залежно від стадії процесу псування). Задля сповільнення та стабілізації процесів окислення та гідролізу вітчизняна промисловість ефективно використовує азотування герметично упакованої олії. Особливості процесу та його вплив на зміни основних показників окислювальної стабільності олій проаналізовано у статті.*

Ключові слова: олії, жирнокислотний склад, окислення, азотування, деаерування, триацилгліцероли, антиоксиданти, активність кисню, скраплений азот, стабілізація процесу окислення

Hirnyak L., Lebedynets V., Doncova I.

STABILIZATION OF OXIDATION PROCESSES OF OILS IN INDUSTRIAL ENVIRONMENTS

***Summary.** Fat is the most labile component that is the part of foodstuffs. Products of oxidative transformations of fat are not only undesirable from the viewpoint of preserving the organoleptic properties, but dangerous for the human body (depending on the stage of deterioration). For to slowing and stabilization of the processes of the oxidation and hydrolysis the domestic industry effectively uses nitriding of tightly packed oil. Features of the process and its impact on changes of the main indicators of oxidative stability of the oils have been analyzed in the article.*

Keywords: oil, fatty acid composition, oxidation, nitration, deaeration, triacylglycerol, antioxidants, active oxygen, liquefied nitrogen, stabilizing the oxidation process

1. Вступ

Одним з актуальних завдань сучасної олієжирової галузі є отримання високоякісної, стійкої до окислення продукції. Це зумовлено важливою роллю жирних продуктів, а особливо олій, у життєзабезпеченні людини, високими вимогами до якості жирів на світовому ринку, і є особливо актуальним на сучасному етапі підписання угоди про асоціацію з ЄС, а також із загостренням конкуренції між провідними виробниками соняшникової олії на ринку України.

Відомі та широко використовуються наступні способи отримання стійких до окислення олій: внесення антиоксидантів, запобігання контактування олій з киснем повітря, використання інертних газів, збереження природної структури олій у сферосомах (екструзійні технології) та купажування швидковисихаючих олій з невисихаючими [3, 4].

Що стосується промислового виробництва олій, практика введення до їх складу антиоксидантів є дуже рідкісною. Це зумовлено складністю вибору універсального антиоксиданту, адже підтверджено, що більш ефективними та безпечними є природні антиоксиданти, а не синтетичні. Однак, вибрати універсальний антиоксидант неможливо.

2. Сучасні методи забезпечення збереженості якості фасованих олій

На усіх олієпереробних підприємствах України олію фасують і зберігають у герметичній тарі.

Крупні, сучасно обладнані підприємства практикують використання інертних газів. Хоча заміщення повітряного простору інертним газом у ємкостях для зберігання є достатньо розповсюдженим, воно має певні недоліки – витік при розгерметизації.

Найбільш розповсюдженим при бутілюванні є використання скрапленого азоту. При потраплянні крапель азоту в олію вони опускаються на дно ємкості і утворюють обертальний конвективний потік рідини з одночасним мінімальним охолодженням олій і заповненням азотом простору над олією. Однак, при відкритті пляшки олія оброблена таким чином має більш високу схильність до окислення [1].

Промислові дослідження підтверджують, що рафінована дезодорована олія захищена деаерованим азотом від окислення у герметично закритих пляшках довго зберігає свою якість (за дослідженнями більше двох років). Деаерування олій шляхом барботування через неї азоту сприяє тому, що у випадку відсутності в олій кисню закриття активних центрів молекул триацилгліцеролів відбувається шляхом насичення їх азотом.

Однак, після відкриття пляшки олія швидко сорбує кисень повітря і окислюється протягом кількох діб внаслідок руйнування структурного формування триацилгліцеролів шляхом розриву водневих зв'язків азоту з триацилгліцерами, подальшого видалення азоту і заміщення його киснем повітря. Сорбція олією кисню з повітря є небажаним процесом саме через процес окислення, яким слід управляти [5, 6].

Кисень сам по собі малоактивний і у своєму звичайному стані є слабким окислювачем. Під дією низки факторів він переходить до активної форми і вступає до хімічних реакцій [3].

У випадку зберігання олії в обмежених об'ємах, в тому числі і у ПЕТ тарі, кисень витрачається на окиснювання і під час цього утворюється вакуум. Тому, ПЕТ-пляшка з неазотованою олією через певний період зберігання починає деформуватись і у результаті втрачає товарний вид. Деформація ПЕТ-тари є наслідком того, що весь газ, що знаходиться у повітряному просторі над шаром олії, буде сорбуватись олією, – відповідно внутрішній об'єм пляшки зменшиться на величину об'єму цього газу.

Якщо припустити, що у випадку фасування у ПЕТ тару в неї налили 1 л олії, а зверху після закупорювання залишився кисень об'ємом 100 см^3 і через достатньо тривалий проміжок часу весь кисень продифундував в олію і утворив у ній перекисні сполуки, тоді тиск у ПЕТ пляшці буде нижчим за атмосферний. Концентрація хімічно зв'язаного кисню в 1 л або у 920 г олії у ПЕТ пляшці буде дорівнювати $0,03 \text{ мг/г}$, який дає приріст показника перекисного числа олії на $3,8\frac{1}{2} \text{ О ммоль/кг}$. Період завершення дифузійного процесу (за умов різних значень коефіцієнтів дифузії) коливається від 40 до 50 годин [2].

Швидкість асиміляції кисню залежить від багатьох факторів: жирнокислотного складу олії, природних про- та антиоксидантів, умов зберігання, парціального тиску кисню, температури, матеріалів та ін. Однак, за певних постійних умов залежність вмісту вільного розчиненого кисню від часу окислення є лінійною, тобто у заданих умовах олії окислюються з постійною швидкістю. За кімнатної температури та зберіганні без доступу світла швидкість окислення коливається у межах $0,04\text{-}2,0 \text{ мг/л}$ за годину.

Під час досліджень було встановлено, що кількість розчиненого в олії кисню за умов атмосферного тиску та температури $(18\text{-}20)^\circ\text{C}$ складає $(0,3\text{-}1,0)\times 10^{-3} \text{ моль/л}$.

Якщо не враховувати кількість газів, що містяться в олії при її обробці в апараті під розрідженням, олія до стану насичення при нормальних умовах сорбує $4,48\times 10^{-4}$ моля газу (азоту), або 10 л азоту при нормальних умовах на 1 т олії. На практиці витрати азоту для насичення і деаерації олії більші за теоретичні, так як швидкість розчинення азоту в олії низька і утворення достатньо значної поверхні розділу фаз вимагає збільшення подачі азоту. Подавання газоподібного азоту з метою абсорбції (розчинення) може складати $0,1\text{-}0,2 \text{ м}^3/\text{т}$ олії, що у 10-20 разів більше теоретичного, а для деаерації з метою видалення кисню може бути ще більшою [1].

Встановлено, що введення газоподібного азоту під час фасування олії у кількості $0,2\text{-}1,25 \text{ кг}$ на 1 т олії забезпечує витіснення повітря з об'єму олії. Все більша кількість виробників переходить на власне виробництво азоту зі ступінню чистоти 99% при відносно низькій собівартості. Азот вилучають з атмосферного повітря у генераторних установках [3].

3. Результати дослідження динаміки накопичення перекисів та вільних жирних кислот в оліях у процесі зберігання

Проведені в лабораторних умовах дослідження підтвердили можливість стабілізації окислювальних перетворень ліпідів олій у результаті азотування та подальшого герметичного укупування ПЕТ пляшок з продуктом.

Основним показником, що свідчить про накопичення первинних продуктів окислення є перекисне число (рис. 1).

Результати дослідження інтенсивності накопичення перекисів свідчать про суттєву стабілізацію процесу окислення в олії соняшниковій протягом року, за умов зберігання її у герметичній тарі з використанням азотування. При цьому весь залишковий кисень та кисень, що містився в азоті, перейшов в олію і прореагував з ненасиченими жирними кислотами. Відповідно спостерігається незначне зростання величини перекисного числа (рис. 1). Але, оскільки доступ кисню припинився, олія перестала окислюватись і зберегла на певний період свою якість.

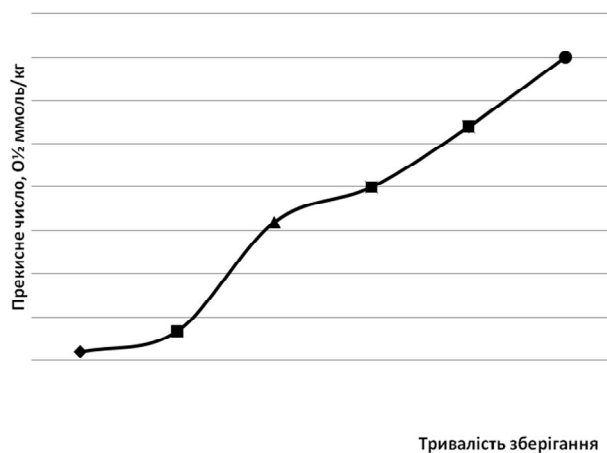


Рис. 1. Зміни перекисного числа олії соняшниковій при зберіганні

* - 1 рік зберігання олії у герметичній тарі з використанням азотування

Однак, після розгерметизації пляшки, і, відповідно, випаровування азоту, процес окислення значно інтенсифікувався, особливо це помітно протягом першого місяця зберігання коли перекисне число зросло більше ніж у п'ять разів.

В середньому приріст величини перекисного числа становив $1,5 \frac{1}{2}$ O ммоль/кг протягом місяця. Отже, середня швидкість окислення олії становила (з урахуванням того, що на одну одиницю приросту перекисного числа витрачається 8 мг/кг кисню): $8 \times 1,5/30 = 0,4$ мг/кг доба.

Спостерігалось також зростання продуктів гідролізу (рис. 2). За період герметичного зберігання –

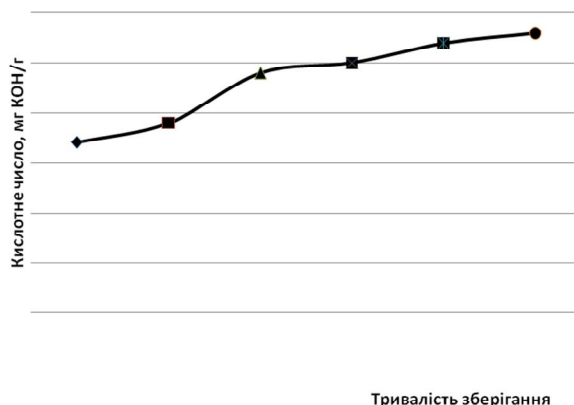


Рис. 2. Зміни кислотного числа олії соняшникової при зберіганні

* - 1 рік зберігання олії у герметичній тарі з використанням азотування

рік, величина кислотного числа зростає дуже несуттєво – менш ніж на 0,2. Однак, протягом першого місяця зберігання кислотне число зросло більше ніж в 1,3 раза. Подальше зростання цього показника відбувалось поступово.

Слід зазначити, що контролюючи якість олій і ступінь їх псуття, у жодному разі не можна обмежуватись лише перекисним і кислотним числами. Як мінімум, слід обов'язково враховувати і анізидинове число. Якщо на дезодорацію поступає олія-сирець з підвищеним вмістом перекисів, в результаті дезодорації первинні продукти окислення руйнуються до $0-1 \frac{1}{2}$ O ммоль/кг і утворюються вторинні продукти окислення, які і виявляє анізидинове число. Тобто, свіжа олія, отримана безпосередньо після повного циклу рафінації, уже буде містити достатньо високий вміст альдегідів та кетонів – вторинних продуктів окислення, а отже буде неякісною і спостереження за накопиченням у ній перекисів буде не ефективним для встановлення якості і безпечності продукту.

4. Висновки

Використання на сучасних олієжирових підприємствах новітніх технологічних прийомів однозначно сприяє стабілізації якісних показників олій та їх здатності до окислення. Зокрема, використання азоту в олієжировій галузі є достатньо безпечним, оскільки він застосовується навіть з метою екстракції задля промислової безпеки. На сучасному етапі, для комплектування системи отримання і використання азоту з'явилась велика кількість по-

вітрянороздільних установок, зокрема, економічні, легкі в обслуговуванні вітчизняні генератори азоту мембранного типу. Отже, стабілізація процесів окислювального псуття олій у промислових умовах стала технологічно та економічно доступною, зручною у використанні та ефективною. Результати досліджень щодо накопичення продуктів окислення та гідролізу підтвердили стабілізаційний ефект від заміщення кисню азотом у ємкостях для збереження олій, а також довели доцільність використання азоту з метою запобігання деформації ПЕТ-тари при тривалому зберіганні продукту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Марков В. Н. К вопросу использования азота в масложировой промышленности / В. Н. Марков // Масложировая промышленность. – 2005. – №5. – С.30-31.
2. Федякина З. П. Обеспечение качества и показателей безопасности рафинированного дезодорированного масла / З. П. Федякина, Д. У. Семенова, И. П. Петик // Збірник праць УкрНДІОЖ УААН: Вип. 4. – Харків: УкрНДІОЖ УААН, 2010. – С. 71-76.
3. Лисицын А.Н. Теория и практика получения низкоокисленных, стабильных к окислению растительных масел / А.Н. Лисицын // Масла и жиры. – 2007. – №10 (80). – С. 10-13.
4. Способ извлечения некоторых компонентов из растительного масла. A method of extracting and isolating minor components from vegetable oil: Заявка 1424013 ЕПВ, МПК⁷ А 23 L 1/30, А 23 L 1/302. Malaysian Palm Oil Board, Choo Yuen May, Ng Mei Han, Ma Ah Ngan; Basiron Yusof (Hayes, Adrian Chetwynd et al Boulton Wade Tennant, Verulam Gardens 70 Gray's Inn Road London WC1X 8BT (GB)). № 03257486.5 Заявл. 27.11.2011; Опубл. 02.06.2004; Приор. 27.11.2012, № 0204432 (Малайзия).
5. Tereshchuk L.V. Aspects of Production of Functional Emulsion Foods / L. V. Tereshchuk, K. V. Starovoirova // Food and Raw Materials. – 2013. – № 2. – С. 67-75.
6. Мамонтов А.С. Исследование процессов окисления растительных масел при транспортировке и хранении / А. С. Мамонтов // Техника и технология пищевых производств. – 2014. – № 3. – С. 136-140.