

УДК 665.1.094.3:541.12

**А. О. ДЕМИДОВА****ВИЗНАЧЕННЯ СТРОКУ ЗБЕРІГАННЯ ОЛІЙ ПРИСКОРЕНИМ МЕТОДОМ**

Визначення строку зберігання харчових продуктів залишається однією з найбільш актуальних задач для харчової промисловості. Особливо це стосується розробки прискорених методів дослідження, зокрема для жиромісних продуктів, як одних з найбільш швидкопсувних. У даній статті наведена методологія визначення строку зберігання олій за розробленим методом, який при його швидкому виконанні при підвищених температурах дає прогнози щодо строку зберігання олій при більш низьких (та взагалі будь-яких) температурах зберігання. Мета дослідження – спрощення та пришвидшення процесу дослідження олій з метою визначення строків їх зберігання. Об'єкт дослідження – лляна олія, предмет – окиснення олій, визначення кінетичних параметрів окиснення, встановлення швидкості самоініціювання та строку зберігання олій. Дослідження проводились на волюметричній установці.

**Ключові слова:** лляна олія, окиснення, строк зберігання, період індукції, швидкість окиснення.

**Постановка проблеми.**

На сьогоднішній час існує світова тенденція використання прогностичних моделей дослідження стану продукції. Кількість наукових установ та підприємств, що використовують такі моделі досить невелика, однак вона вочевидь буде збільшуватись внаслідок зручності їх використання. Особливо важким є створення прогностичних моделей для таких складних процесів як окиснення жирів. Однак сучасний стан інструментальних методів дослідження та комп'ютерної техніки робить цю задачу вирішуваною.

На первинному етапі зберігання жирів кисень практично не поглинається та окиснення продукту проходить дуже повільно. Цей період, який називають періодом індукції, закінчується з початком накопичення в продукті гідропероксидів, які, в залежності від умов зберігання, з різною швидкістю перетворюються у альдегіди, кетони та інші вторинні продукти окиснення. Смак та запах одержаних летких речовин робить харчових продукт неприємним, а його склад неприйнятним для використання у харчових цілях. Цей стан жирового продукту називають прогірклістю, він настає після закінчення так званого періоду індукції. Таким чином, період часу, який визначається як період індукції, і є терміном зберігання жиру (олії).

Можна визначити період індукції прискореним методом при підвищеній температурі, згідно з [1]. Проблема полягає в тому, що співвідношення між періодами індукції при підвищеній і низькій температурах невідоме. Однак, відомо, наприклад, [2] що період індукції залежить від концентрації інгібітору і швидкості ініціювання наступним чином:

$$\tau = (f * n * [\text{InH}]) / V_i,$$

де  $\tau$  – період індукції;

$f$  – коефіцієнт інгібування;

$n$  – число активних груп в молекулі інгібітору;

$[\text{InH}]$  – концентрація інгібітору в продукті;

$V_i$  – швидкість ініціювання з усіх джерел.

**Сучасний стан проблеми.**

Методи визначення періоду індукції широко використовуються у світовій практиці та включені до

різних міжнародних стандартів (у тому числі до ISO 6886 [3]).

Відомий метод диференційно скануючої калориметрії (ДСК). Цей метод встановлює закінчення періоду індукції як підвищення ентальпії реакції внаслідок пришвидшення реакції ненасичених ліпідів з киснем. Однак інформативність цього методу знижується через мали маси зразків та високі температури дослідження.

Широко застосовують метод індексу стабільності олій – автоматизований варіант методу визначення активного кисню. Визначається час, за який олія окиснюється (при 97,8 °C та подачі повітря 2,33 мл/с) до пероксидного числа 100 мекв/кг. Для інструментального виконання таких методів застосовують пристрої Ransimat, Oxidative Stability Instrument (OSI), Oxidograph, FIRA-Astell володіють рядом суттєвих недоліків [4, 5].

Процес окиснення жирів складається з ряду періодів, кожен з яких характеризується своєю енергією активації, швидкістю та продуктами окиснення. На першій стадії утворюються гідропероксиди, на наступних – сполуки з карбонільними, епоксидними, гідроксильними групами в молекулі та інші леткі компоненти з низькою молекулярною масою.

На процес окиснення впливає ступінь ненасиченості жирів (кисень перш за все вступає в реакцію з ненасиченими ліпідами), присутність каталізаторів окиснення (полівалентних металів, перш за все заліза), присутність інгібіторів окиснення (природних та синтетичних антиоксидантів, причому нативні антиокиснювачі присутні в оліях практично завжди), від концентрації кисню в навколишньому середовищі, поверхні контакту з киснем, швидкості його дифузії та, звісно, температура зберігання продукту.

Необхідно розробити методику, яка була б здатна враховувати вплив всіх цих параметрів окиснення, могла б швидко прогнозувати строки зберігання зразку та не потребувала б суттєвих праце- та матеріальних витрат.

**Мета і основні задачі досліджень.**

В даній роботі об'єктом дослідження є лляна олія нерафінована. Предмет дослідження – окиснення

ляної олії, визначення кінетичних параметрів окиснення, встановлення швидкості самоініціювання та строку зберігання.

Метою даної роботи є спрощення та пришвидшення процесу дослідження олій з метою визначення строків їх зберігання. Для досягнення мети треба вирішити наступні задачі:

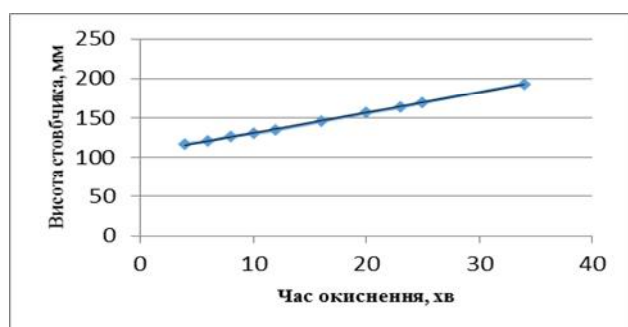
- визначити кінетику окиснення зразку олії в залежності від часу в присутності різній кількості ініціатора окиснення АІБН;
- визначити швидкість окиснення зразку олії при змінній кількості ініціатора окиснення та при різній температурі;
- визначити швидкість самоініціювання олії при різних температурах;
- визначити період індукції олії за температури зберігання.

**Результати роботи.** Досліджувався зразок нерафінованої лляної олії, одержаної методом холодного пресування з пероксидним числом 2,3 ммоль 1/2O/kg (початкова кількість ініціаторів окиснення). Жирнокислотний склад олії наведений у табл. 1.

**Таблиця 1.** Жирнокислотний склад зразку лляної олії (% жирних кислот)

Олія	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{18}^{\omega}$	$C_{18}^{\omega}$	$C_{18}^{\omega}$	$C_{20}$
Лляна	5,9	3,8	22,6	37,8	28,8	8,5

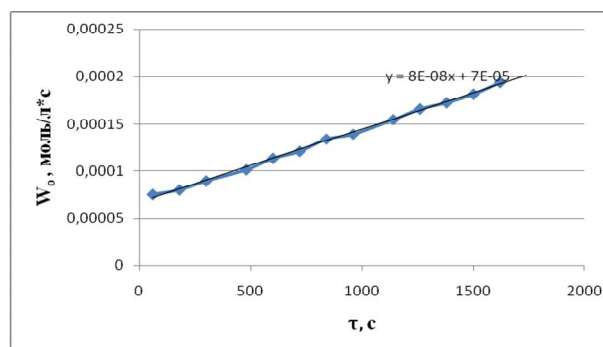
Визначення кінетичних параметрів окиснення здійснювалось на волюметричній установці [6]. В результаті досліджень отримували кінетичні залежності кількості поглиненого зразком кисню за певний час (рис. 1).



**Рис. 1.** Кінетика окиснення зразку лляної олії при температурі дослідження 80 °C та кількості АІБН 0,2 мл

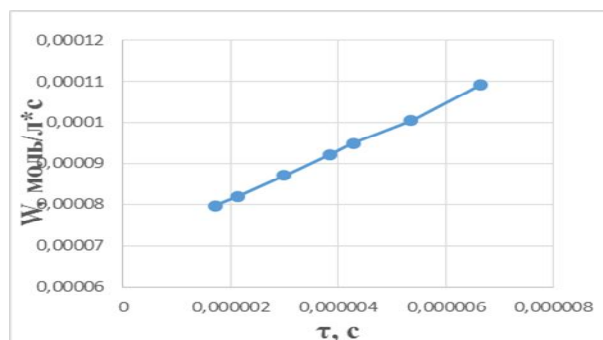
Досліджувана олія окиснювалась при трьох температурах (70, 80 та 90 °C) та різній кількості ініціатора окиснення при кожній температурі (3 – 4 графіка для кожної температури дослідження). Різною кількістю ініціатора задавалася швидкість ініціювання. Декілька температур дослідження потрібні для виходу на залежність між швидкістю самоініціювання та температурою зберігання олії, що досліджується. Отримані на волюметричній

установці дані перераховувались на швидкість окиснення зразку (приклад на рис. 2).



**Рис. 2.** Кінетика окиснення зразку лляної олії при температурі дослідження 90 °C та кількості АІБН 0,3 мл

Всі одержані кінетичні залежності мають вигляд прямих (рис. 3), тому з даних графіків можна визначити швидкість окиснення шляхом визначення тангенсу куту нахилу до осі x.



**Рис. 3.** Кінетика окиснення зразку лляної олії при температурі дослідження 80 °C та кількості АІБН 0,1 мл

Одержані в результаті досліджень дані зведені до таблиці 2.

**Таблиця 2.** Кінетичні параметри окиснення зразку лляної олії

Температура, °C	Швидкість ініціювання, $10^{-8}$ моль/л*с	Швидкість окиснення, $10^{-6}$ моль/л*с
70	3,25	0,47
70	6,5	0,61
70	13,2	1,23
70	26,0	2,46
80	2,14	1,27
80	4,28	1,66
80	6,415	2,08
90	6,96	2,79
90	1,39	3,64
90	2,09	4,61

Тангенс куту нахилу одержаної на рис. 2 прямої є значенням швидкості окиснення олії в цих умовах (для приклада на рис. 2 вона дорівнює  $8 \cdot 10^{-8}$  моль/л\*с). По одержаним даним будуємо залежність між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання при даній температурі (рис. 4).

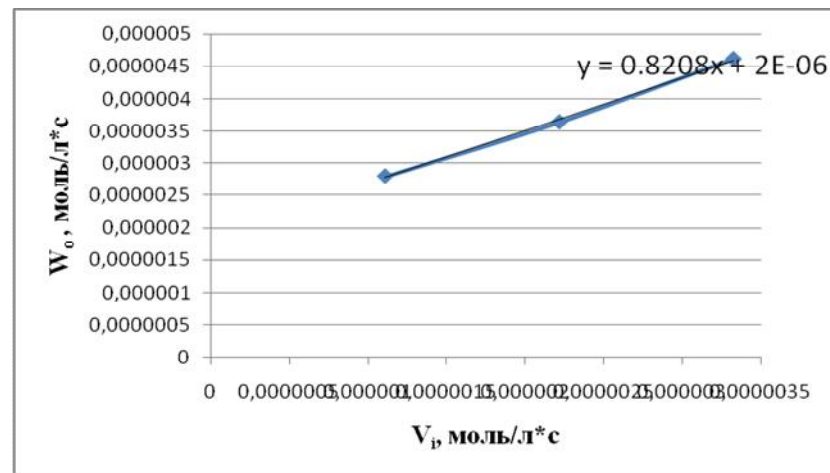


Рис. 4. Залежність між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання лляної олії при температурі дослідження 90 °C

Відрізок, який відсікає одержана пряма (рис. 2) на вертикальній осі є значенням швидкості самоініціювання олії при даній температурі (для приклада на рис. 2 вона дорівнює  $2 \cdot 10^{-6}$  моль/л\*с).

**Результати досліджень.** Для визначення швидкості самоініціювання олії були одержані

значення швидкості самоініціювання при трьох температурах: 90, 80 та 70 °C. Одержані дані зображені на рис. 5 та мають вигляд прямої (експериментальні точки лягли на пряму), що доводить вірність досліджень.

...

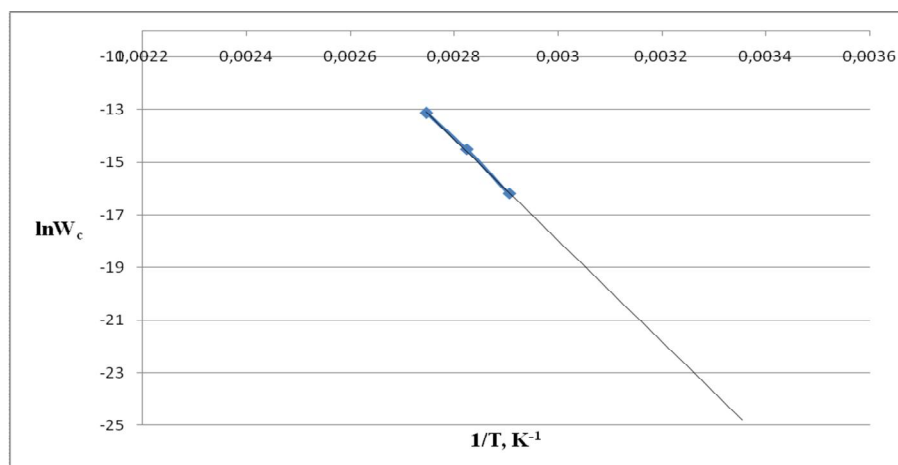


Рис. 5. Залежність між швидкістю самоініціювання лляної олії та температурою в координатах Арреніуса

При екстраполяції прямої швидкості самоініціювання на більш низькі температури можна одержувати значення швидкості самоініціювання (тобто визначити срок збергання досліджуваного зразку) при звичайних (непідвищених) температурах.

Для перевірки експериментальних даних отриманих при високих температурах (70 – 90 °C) необхідно визначити кінетику окиснення зразків олії при звичайних температурах. Для цього визначають пероксидне число олії, яка зберігається у відкритому посуді при доступі світла та кисню, при температурі навколишнього середовища 24 °C.

З літературних даних відомо що в початковий період окиснення накопичуються переважно пероксидні сполуки, кількість вторинних продуктів окиснення за цей період не збільшується більше ніж на 20%, тому достатньо коректно використовувати данні накопичення тільки пероксидних сполук.

Період індукції лляної олії (рис. 6) при окисненні за температури 24 °C складає близько 19 діб. Значення періоду індукції цієї олії, одержане в прискорених умовах (розраховане за формулою, що наведена вище або графічно з даних рис. 5) дорівнює 17 добам.

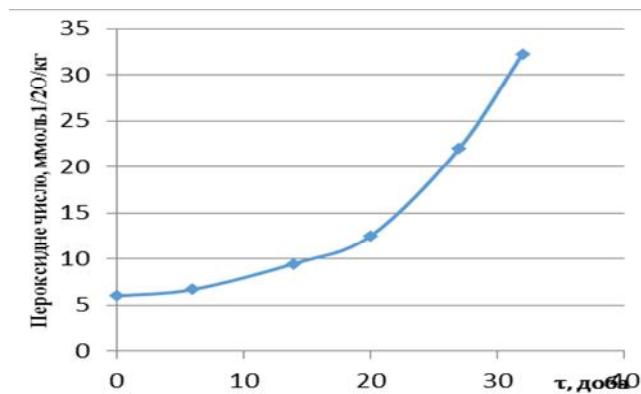


Рис. 6. Швидкість накопичення гідропероксидів при зберіганні лляної олії при 24 °C

З урахуванням того, що при визначенні періоду індукції при 24 °C встановлювався вміст лише пероксидних сполук без вмісту вторинних продуктів окиснення, одержаний період індукції має підвищене значення. Таким чином визначені різними способами періоди індукції зразку олії виявились приблизно рівними. Тобто розроблений метод можна рекомендувати до використання на підприємствах олійножирової галузі.

#### Висновки.

В результаті експериментальних досліджень був розроблений прискорений метод прогнозування строків зберігання рослинних олій, який дає змогу передбачувати строки зберігання олій при будь-якій температурі зберігання, що, звісно, є дуже зручно через повсюдне недотримання режимів зберігання в сітях торгівлі. Метод дає змогу не лише значно скорочувати час дослідження, але й скорочувати витрати на нього, так як не потребує витрат розчинників, значної кількості зразку тощо.

Не дивлячись на значну кількість експериментальних даних, потрібних для одержання значення швидкості самоініціювання, запропоноване вище дослідження значно легше провести порівняно з традиційним визначенням періоду індукції по значенням пероксидних чисел. Перш за все таке дослідження можна провести впродовж 1- 3 діб, у той час як період індукції по пероксидним числам визначають впродовж неділь та навіть місяців. Як вже було зазначено запропоноване дослідження дає змогу визначати закінчення періоду індукції при будь-якій температурі зберігання. В класичному ж способі при визначенні періоду індукції для іншої температури зберігання необхідно повторювати дослідження спочатку.

Результат визначення швидкості самоініціювання лляної олії був перевірений шляхом визначення закінчення періоду індукції при зберіганні лляної олії за кімнатної температури.

Результати, одержані різними способами практично збіглися.

Однак для широко застосування запропонованого методу дослідження строків зберігання олій та жирів необхідно створити математичну модель, яка б враховувала такі параметри, як кількість інгібіторів окиснення, кількість ініціаторів окиснення, жирнокислотний склад досліджуваного зразку, температура зберігання. При підставленні цих даних в математичну модель (рівняння) можна буде одержувати прогностичні дані щодо строків зберігання продукту без проведення експериментальних досліджень.

Тобто ціллю даного дослідження є створення математичної моделі прогнозування строків зберігання олій та жирів. Для цього необхідно набрати значну кількість експериментальних даних визначення швидкості самоініціювання олій різного жирнокислотного складу (чотирьох основних типів – насиченого, мононенасиченого, діненасиченого, поліненасиченого) зі вмістом природних антиоксидантів (токоферолу) та без них (тобто нерафіновані та рафіновані з вилученням токоферолом).

**Список літератури:** 1. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 685 с. 2. А. Г. Сергеев. Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Сергеев А.Г. – Л.: ВНИИЖ, 1973. – 352 с. (т. 6). 3. Масла и жиры животные и растительные. Определение устойчивости к окислению (ускоренное испытание на окисление) (ISO 6886:1996, ITD) : ДСТУ ISO 6886:2003. – [Чинний від 2004-07-01]. – К.: Держстандарт України, 2004 – 14 с. – (Національний стандарт України). 4. Wu Z. High-performance liquid chromatographic analysis of the products of linoleic acids oxidation catalysed by pea seed lipoxygenases / Z. Wu, D.S. Robinson, C. Domoney // J. Agric Food Chem. – 1995. – № 43 (2). С. 337 – 342. 5. Gertz C. Routine analysis of deep-frying fats and oil / C. Getz // Lipid Technology. – 2001. – № 13 (2). С. 44 – 47. 6. Ушкалова В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов / Ушкалова В.Н. – М.: Агропромиздат, 1988. – 152 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. Semenov N.N. About some problems of chemical kinetics and reactionary ability / N.N.Semenov – M.: Publ. AN the USSR, 1958. – 685 p. 2. A. G. Sergeev. Guidance on the methods of research, technical control and account of production in oil and fats industry / A.G. Sergeev – L.: ARRI, 1973. – 352 p. (v. 6). 3. Oils and fats are animal and vegetable. Determination of stability to oxidization (speed-up test on oxidization) (ISO 6886:1996, ITD). 4. Wu Z. High-performance liquid chromatographic analysis of the products of linoleic acids oxidation catalysed by pea seed lipoxygenases / Z. Wu, D.S. Robinson, C. Domoney // J. Agric Food Chem. – 1995. – № 43 (2). P. 337 – 342. 5. Gertz C. Routine analysis of deep-frying fats and oil / C. Getz // Lipid Technology. – 2001. – № 13 (2). P. 44 – 47. 6. Ushkalova V.N. Stability of lipids of food products / V.N. Ushkalova – M.: Agroindustrial edition, 1988. – 152 p.

Надійшла (received) 15. 12.2015

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Демидова Анастасія Олександрівна – канд. техн. наук, ст. викл. кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Адреса: вул. Фрунзе, 21, 61002. E-mail: [kzosya@vandex.ru](mailto:kzosya@vandex.ru).

Демидова Анастасія Александровна – канд. техн. наук, ст. преп. кафедри технології жирів і продуктів броження Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Адрес: ул. Фрунзе, 21, 61002. E-mail: [kzosya@vandex.ru](mailto:kzosya@vandex.ru).

Demydova, Anastasiya Aleksandrovna - Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Senior Lecturer of technology of fats and fermentation products department, Kharkiv, tel.: (097) 324-16-84, e-mail: [kzosya@vandex.ru](mailto:kzosya@vandex.ru).