

*О.В. БІЛОУС*, аспірант, НТУ «ХП»;

*І.М. ДЕМИДОВ*, д-р техн. наук, проф. НТУ «ХП»;

*С.І. БУХКАЛО*, канд. техн. наук, проф. НТУ «ХП»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА СИНЕРГІЗМУ МІЖ ТОКОФЕРОЛАМИ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ТА ІНГІБІТОРАМИ ОКИСНЕННЯ ЕКСТРАКТУ ІЗ ЛИСТЯ ГОРІХУ ВОЛОСЬКОГО**

У статті розглядається вплив інгібіторів окиснення на стійкість соняшnikової олії до процесів окиснення. Приведена характеристика процесів, що відбуваються у жирах при дії на них кисню. Проаналізовано сучасний рівень використання інгібіторів окиснення у промисловості й надано порівняльний аналіз синтетичних та рослинних інгібіторів окиснення. Надані результати дослідження взаємодії між токоферолами соняшnikової олії та інгібіторами окиснення екстракту із листя горіху волоського. Приведено спосіб збору та принцип дії установки для очищення соняшnikової олії від токоферолів. Наведені результати повного факторного експерименту, фактори варіювання відповідні концентрації: токоферолів, екстракту із листя горіху волоського, лимонної кислоти; вихідний параметр – період індукції. Проаналізовано отримані дані та надані рекомендації щодо концентрацій введення інгібітору окиснення – екстракту із листя горіху волоського – до соняшnikової олії.

**Ключові слова:** токоферол, інгібітори окиснення, соняшnikова олія, період індукції.

**Вступ.** Жири та жировмісні продукти, що будуть використані для харчування або у складі косметичних продуктів, повинні бути безпечними для здоров'я людини. Одним із найважливіших факторів, що дозволяє зберегти якість при зберіганні жирів, є стійкість до окиснення.

Дія кисню повітря на жири призводить до накопичення різноманітних продуктів окиснення, які погіршують органолептичні та реологічні властивості. Жири, у яких вже почалися процеси окиснення, мають нижчу стійкість при подальшому зберіганні та при технологічній обробці, до того ж, вони небезпечні для здоров'я людини. З цих причин збереження жирів у неокисненому стані є важливою задачею. Одним із ефективних способів захисту жирів від окиснення є введення до їх складу інгібіторів окиснення – антиоксидантів [1].

© О.В. Білоус, І.М. Демидов, С.І. Бухкало. 2014

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** На даний момент існує багато рослинних антиоксидантів [2, 3], при цьому переважна більшість підприємств використовує синтетичні антиоксиданти, тому що вони є економічно вигіднішими. Але синтетичні антиоксиданти не є безпечними для здоров'я людини [4], що стимулює тенденцію до переходу на натуральні – рослинні інгібітори окиснення.

В умовах конкуренції ринку актуальною задачею є створення високоефективних та безпечних харчових добавок, тому зараз ведуться роботи по дослідженню властивостей антиоксидантів рослинного походження. У таких дослідженнях увага приділяється багатьом факторам, серед яких – вплив заморожування та розморожування продуктів, що містять рослинні антиоксиданти, на стійкість до окиснення [5]; вивчається хімічний склад та пов'язані з ним антиоксидантні властивості різних спецій, трав, фруктів. Також вивчається явище синергізму між антиоксидантами в жирових продуктах [6]. Однак, явище синергізму між токоферолом та рослинними інгібіторами окиснення вивчено мало.

**Мета досліджень, постановка проблеми.** Відомо, що більшість олій має у своєму складі вітамін Е – токоферол. Виходячи з вищесказаного, мета дослідження – вивчити явище синергізму між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстракту листя горіху волоського. Екстракт із листя горіху волоського ми обрали, базуючись на наших попередніх дослідженнях, що вже доказали наявність антиоксидантних властивостей цього екстракту [7, 8].

**Матеріали досліджень.** Соняшникова олія містить у своєму складі токофероли. Листя горіху волоського у своєму складі містять хінони, флавоноїди, дубильні речовини, вітамін В, аскорбінову кислоту. Ці речовини здатні виявляти антиокислювальні властивості. До того ж, вказані інгібітори окиснення відносяться до різних класів інгібіторів, що дає право очікувати явище синергізму.

Метою роботи було дослідити синергізм антиоксидантних речовин із листя горіху волоського та токоферолів соняшникової олії.

Для дослідження синергізму був спланований повний факторний експеримент із трьома параметрами, що підлягали варіюванню.

Цими параметрами є: вміст токоферолів в олії соняшниковій

рафінованій, концентрація екстракту із листя горіху волоського у суміші, що підлягає окисненню, вміст лимонної кислоти у суміші, що підлягає окисненню. Дослідження впливу лимонної кислоти було включено з тих причин, що вона здатна сповільнювати процеси окиснення. Вихідним параметром цього повного факторного експерименту був період індукції.

Для дослідження впливу токоферолу на стійкість до окиснення, нам була потрібна олія із різними концентраціями токоферолів. Для отримання олії, що частково очищена від токоферолів, була зібрана установка. Ця установка наведена на рис. 1.

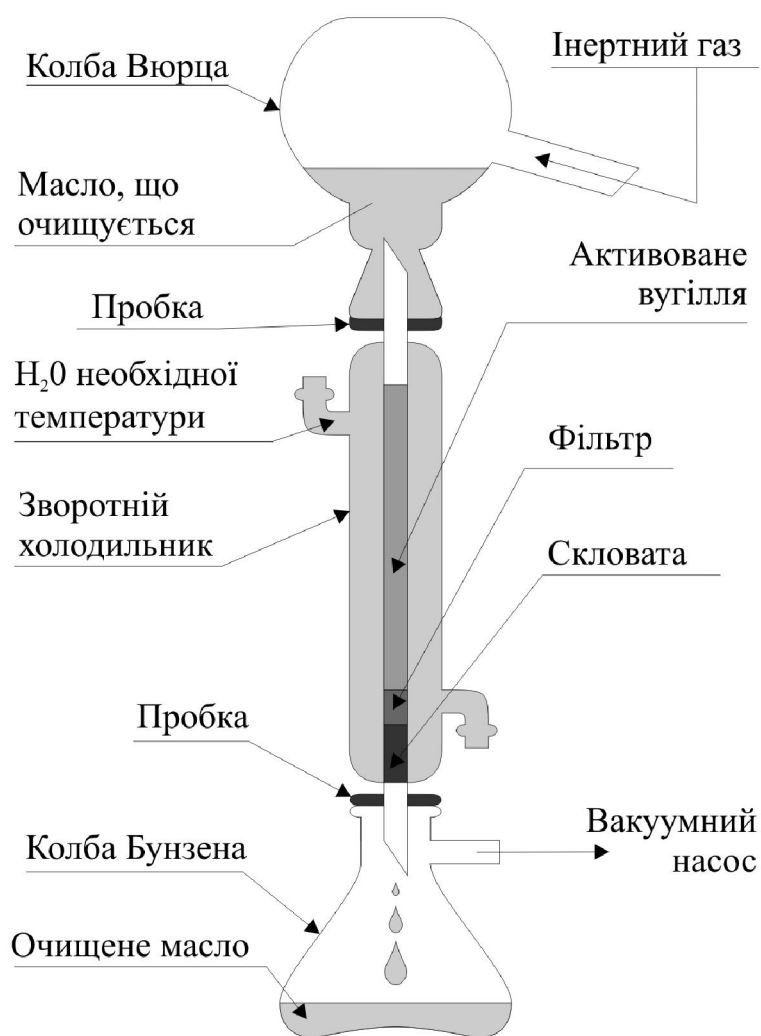


Рис. 1 - Установка для очищення соняшникової олії від токоферолів

Приведемо спосіб збору установки та принцип її дії. Зворотній холодильник було з'єднано з термостатом. Внутрішню колонку холодильника заповнювали у такий послідовності: спочатку йде шар скловати,

потім шар фільтрувального паперу, зверху – шар адсорбенту в олії, що підлягає очищенню. У якості адсорбенту використовували подрібнене активоване вугілля. Процес очищення проводили при температурі 70 °С. Для цього у оболонку зворотного холодильника подавали воду з температурою 70 °С. Зверху до холодильника була приєднана колба Вюрца. У колбі – соняшникова олія, що підлягає очищенню. До трубки колби Вюрца була приєднана ємність з інертним газом. В нашому випадку це був азот. Знизу до холодильника, у якості приймача, приєднали колбу Бунзена, яка, у свою чергу, була з'єднана з вакуум-насосом.

Порядок роботи на установці такий: після з'єднання всіх вищезазначених елементів установки вмикається вакуум-насос та йде процес фільтрації олії через шар адсорбенту. Завдяки створеному вакууму олія насичується інертним газом та проходить через шар адсорбенту. При цьому токоферолі соняшникової олії адсорбуються на активованому вугіллі. Далі олія, частково очищена від токоферолів, проходить крізь шар скловати та фільтрувального паперу, очищуючись таким чином від відпрацьованого активованого вугілля, і звідти краплинами стікає до колби Бунзена.

Про ступені очищення олії від токоферолів судять порівнюючи періоди індукції олій до та після очищення. В олії, що пройшла очищення, період індукції зменшується. Це відбувається за рахунок того, що вміст токоферолів – природних інгібіторів окиснення – зменшується.

Кількість циклів такої очистки залежить від того, на якій відсоток планується зменшити вміст токоферолів. Всі наступні цикли проводять за методикою, що була описана вище, з однією тільки відміною – олію беруть з попередньої очистки і доочищують вже саме її.

За зміною періодів індукції ми стежили за графіками, що були побудовані після обробки даних, а також були отримані на приборі ОКСИТЕСТ. Цей прибор дозволяє дослідити періоди індукції. Окиснення проводилось при температурі 90 °С. Олія, що підлягала очищенню – олія соняшникова рафінована. Початковий період індукції цієї олії – 780 хвилин. Після першої очистки період індукції став 660 годин. Такі цикли очистки проводились до досягнення значення періоду індукції 100 хвилин.

Олію зі зменшеним вмістом токоферолів слід зберігати у щільно закритій скляній колбі без доступу світла та кисню. Для цього перед закриттям колбу з олією насичують інертним газом, задля того щоб витіснити кисень, що потрапив до олії при переливанні до колби. Після цього таку колбу поміщають до холодильника та зберігають її там.

**Результати досліджень.** Окиснення зразків та обробку отриманих даних проводили на приборі ОКСИТЕСТ. Процес окиснення проводився за температури 70 °С, у якості ініціатору процесу окиснення був 0,05 Н розчин азоізобутиронітрилу у ксилолі. Суміш, що підлягала окисненню мала такий склад: олія соняшникова – 6 мл, екстракт із листя горіху волоського – 0,2–0,8 мл, розчин 0,05 Н азоізобутиронітрилу у ксилолі – 0,4 мл, спирт етиловий – 0,8–1,4 мл.

Матриця планування експерименту наведена у таблиці 1, в якій:

x1 – вміст токоферолів в олії соняшниковій рафінованій (від 10 до 75), мг/100г;

x2 – концентрація екстракту горіху волоського (від 2,5 до 10), %;

x3 – вміст лимонної кислоти (від 0 до 2,5), %;

Y – період індукції, хв

Таблиця 1. Матриця планування експерименту

№ досліджу	x1, мг/100г	x2, %	x3, %	Y, хв
1	10	2,5	0	214.15
2	10	2,5	2,5	215.25
3	10	10	0	233
4	10	10	2,5	235.5
5	75	2,5	0	2696
6	75	2,5	2,5	2711
7	75	10	0	3129
8	75	10	2,5	3143

Обробка результатів експерименту проводилась у середовищі MathCAD за описаними методиками [9]. Після обчислення результатів та вилучення незначущих факторів було отримане рівняння регресії, що має наступний вигляд:

$$Y=483,11+27,58* x1+9,08*x2+1,31*x3+0,65*x1*x2+0,06* x1*x3$$

Як видно з отриманих результатів, лимонна кислота дає несуттєве збільшення часу періоду індукції. Це може відбуватися за рахунок того, що у екстракті горіху волоського є вітамін С та подальше збільшення концентрації кислоти вже не впливає на стійкість до окиснення. Тому робимо висновок про недоцільність додавання лимонної кислоти до зробленого нами інгібітору окиснення із листя горіху волоського.

Додавання ж екстракту із листя горіху волоського суттєво впливає на збільшення періоду індукції, до того ж, бачимо проявлення синергізму між інгібіторами окиснення, що є у складі екстракту із листя горіху волоського, та вітаміном Е (токоферолом).

Щодо аналізу концентрацій додавання такого екстракту до жиrowмісних сумішей, то, як видно з результатів, збільшення концентрації екстракту веде до збільшення періоду індукції. Ми досліджували інтервал концентрації екстракту від 2,5 до 10%. У перерахунку на сухі речовини цей інтервал буде від 0,025 до 0,1%.

Для більш повного аналізу був проведений ще так званий контрольний дослід. Це дослід проведений за тих же умов, що і дослід повного факторного експерименту, але без додавання екстракту горіху волоського. Склад суміші, що підлягала окисненню був такий: олія соняшникова (вміст токоферолів 75 мг/100 г) – 6 мл, розчин 0,05 Н азоізобутиронітрилу у ксилолі – 0,4 мл, спирт етиловий – 1,6 мл. Період індукції при окисненні такої суміші склав 1426 хвилин. Період індукції при окисненні суміші досліду № 5 (дивитись таблицю 1) склав 2696 хвилин. Період індукції при окисненні суміші досліду № 7 (дивитись таблицю 1) склав 3129 хвилин. Для зручності побудуємо таблицю 2.

Таблиця 2. Залежність періоду індукції від концентрації екстракту горіху волоського

Вміст екстракту, у перерахунку на сухі речовини, %	Період індукції, хв
0	1426
0,025	2696
0,1	3129

Приймемо період індукції, що був отриманий при окисненні суміші без додавання екстракту листя горіху волоського, за 100 %. Тоді

період індукції при окисненні суміші з додаванням 0,025 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 189 %, а період індукції при окисненні суміші з додаванням 0,1 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 219 %. Отримуємо різницю 30 % при варіюванні концентрацій екстракту від 0,025 до 0,1 % (у перерахунку на сухі речовини).

Наведемо ще один спосіб обчислення результатів таблиці 2 – це обчислення за антиокислювальною активністю (АОА) [1].

$$АОА = T1/T2,$$

де T1 – тривалість індукційного періоду досліджуваної суміші, хв;

T2 – тривалість індукційного періоду контрольної суміші, хв.

Для суміші з додаванням 0,1 % екстракту у перерахунку на сухі речовини отримуємо показник:

$$АОА1 = 3129/1426=2,19,$$

а для суміші з додаванням 0,025 % екстракту у перерахунку на сухі речовини:

$$АОА2 = 2696/1426=1,89.$$

Таким чином, отримуємо результат:  $АОА1-АОА2 = 2,19 - 1,89 = 0,30 = 30\%$ . Як бачимо з результатів, додавання 0,025% інгібітору із листя горіху волоського збільшує період індукції майже в 2 рази, що є якісним показником. Але якщо є необхідність додатково стабілізувати олію до процесів окиснення, то можливе збільшення концентрації інгібітору із листя горіху волоського до 0,1%.

### **Висновки.**

1. Досліджено вплив інгібіторів окиснення екстракту із листя горіху волоського на стійкість до окиснення соняшникової олії при різних концентраціях токоферолів.

2. Досліджено вплив лимонної кислоти на стійкість до окиснення при додаванні її до суміші соняшникової олії з екстрактом із листя горіху волоського. Виявлена недоцільність введення лимонної кислоти до такої суміші.

3. Доказано присутність явища синергізму між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстракту із листя горіху волоського.

4. Доцільно додавати інгібітор окиснення із листя горіху волоського до соняшникової олії у концентрації 0,025% .

**Список літератури:** 1. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Под ред. В.П. Ржевина, А.Г. Сергеева. – Л.: ВНИИЖ, 1982. – 1054 с. 2. Пат. 28571А Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб стабілізації соняшникової олії до окиснення / Коршунова Г.Ф.; заявник та патентовласник Донецький державний університет. № 97073487; заявл. 02.07.97; опубл. 16.10.00, Бюл. №5/2000 3. Пат. 69987 Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб стабілізації рослинної олії / Усатюк С.І.; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. № 201112464; заявл. 24.10.11; опубл. 25.05.12, Бюл. №10/2012 4. Тютюнников Б.Н. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, Ф.Ф. Гладкий. – М: Колос, 1992. – 448 с. 5. Стрюкова А.Д. Влияние замораживания и размораживания на химический состав и антиоксидантную активность ягод земляники / А.Д. Стрюкова, Н.В. Макарова // Пищ. промышленность, 2013. – № 5. – с. 68–70. 6. Саркисян В.А. Синергические взаимодействия антиоксидантов в жировых продуктах / В.А. Саркисян, Е.А. Смирнова // Пищ. промышленность, 2013. – №3. – с. 14–17. 7. Пат. 89254 Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб гальмування окиснення жирів, олій та жировмісних продуктів / Білоус О.В., Демидов І.М.; заявник та патентовласник Білоус О.В., Демидов І.М.. № u 201314021; заявл. 02.12.13; опубл. 10.04.14, Бюл. №7/2014 8. Білоус О.В. Дослідження ефективності антиоксиданту з листя горіху волоського при окисненні соняшникової олії / О.В. Білоус, І.М. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ», 2014. – №27. – с. 8–12. 9. Бондарь Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии / Г.А. Бондарь, Г.А. Статюха. – К.: «Вища школа», 1976. – 184 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. Rukovodstvo po metodam issledovanija, tehnohimicheskomu kontrolju i uchetu proizvodstva v maslozhirovoj promyshlennosti / Pod red. V.P. Rzhehina, A.G. Sergeeva. – Leningrad: VNIIZh, 1982. – 1054 p. 2. Pat. 28571A Ukraïna, MPK S11V 5/00. Sposib stabilizacii sonjashnikovoï oliï do okisnennja / Korshunova G.F.; zajavnik ta patentovlasnik Doneckij derzhavnij universitet. № 97073487; zajavl. 02.07.97; opubl. 16.10.00, Bjul. №5/2000 3. Pat. 69987 Ukraïna, MPK S11V 5/00. Sposib stabilizacii roslinnoï oliï / Usatjuk S.I.; zajavnik ta patentovlasnik Nacional'nij universitet harchovih tehnologij. № 201112464; zajavl. 24.10.11; opubl. 25.05.12, Bjul. №10/2012 4. Tjutjunnikov B.N. Himija zhirov / B.N. Tjutjunnikov, F.F. Gladkij. – Moscow: Kolos, 1992. – 448 p. 5. Strjukova A.D. Vlijanie zamorazhivanija i razmorazhivanija na himicheskij sostav i antioksidantnuju aktivnost' jagod zemljaniki / A.D. Strjukova, N.V. Makarova. Pishh. promyshlennost', 2013. – No. 5. – P. 68–70. 6. Sarkisjan V.A. Sinergicheskie vzaimodejstvija antioksidantov v zhirovyh produktah / V.A. Sarkisjan, E.A. Smirnova // Pishh. promyshlennost', 2013. – No. 3. – P. 14–17. 7. Pat. 89254 Ukraïna, MPK S11V 5/00. Sposib gal'muvannja okisnennja zhiriv, olij ta zhirovmisnih produktiv / Bilous O.V., Demidov I.M.; zajavnik ta patentovlasnik Bilous O.V., Demidov I.M.. No. u 201314021; zajavl. 02.12.13; opubl. 10.04.14, Bjul. №7/2014 8. Bilous O.V. Doslidzhennja effektivnosti antioksidantu z listja gorihu volos'kogo pri okisnenni sonjashnikovoï oliï / O.V. Bilous, I.M. Demidov // Visnik NTU «KhPI», 2014. – No. 27. – P. 8–12. 9. Bondar' G.A. Planirovanie jeksperimenta v himicheskij tehnologii / G.A. Bondar', G.A. Statjuha. – Kiev: «Vishha shkola», 1976. – 184 p.

Надійшла (received) 23.10.14