

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДЕМИДОВА АНАСТАСІЯ ОЛЕКСАНДРІВНА**



УДК 664.314

**НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ РАЦІОНАЛЬНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ  
ОЧИЩЕННЯ І ЗАХИСТУ ВІД ПСУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ**

Спеціальність 05.18.06 – технології жирів, ефірних масел і парфумерно-  
косметичних продуктів

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків – 2024

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння

**Науковий  
консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Гладкий Федір Федорович**  
Національний технічний університет «Харківський  
політехнічний інститут»  
професор кафедри технології жирів та продуктів  
бродіння

**Опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Гринченко Ольга Олексіївна**  
Державний біотехнологічний університет, м. Харків  
завідувачка кафедри харчових технологій в  
ресторанній індустрії

доктор технічних наук, професор  
**Ткаченко Наталія Андріївна**  
Одеський національного технологічний університет  
професорка кафедри технології молока, олійно-  
жирових продуктів та індустрії краси

доктор технічних наук, професор  
**Хомич Галина Панасівна**  
Полтавський університет економіки і торгівлі  
завідувачка кафедри технологій харчових виробництв  
і ресторанного господарства

Захист відбудеться 17 квітня 2024 р. о 11<sup>00</sup> годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05 у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, у 28 аудиторії ректорського корпусу.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці НТУ «ХПІ» за адресою: 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.050.05



Олена ПІВЕНЬ

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

### Актуальність теми.

В даний час перед олієжировою промисловістю встають принципово нові завдання, які вирішуються не тільки нарощуванням обсягів виробництва, але і вимагають якісно нових підходів і нових технологічних рішень. Основною задачею можна назвати випуск якісної та безпечної продукції. Виконання такої задачі вимагає глибокого розуміння змін, які відбуваються в жирах в процесі їх добування, переробляння та зберігання.

Переробляння рослинних жирів є складним багатостадійним процесом, який глибоко впливає на склад та характеристики рослинних жирів. Внесення змін в окремі стадії рафінування може не лише знизити собівартість продукції, але й дозволить суттєво змінити характеристики готового продукту.

Деградація харчової олії шляхом окиснення під час добування, переробляння, зберігання та використання давно визнана головною проблемою промисловості харчових олій. Окиснення харчової олії призводить до небажаного смаку, запаху, втрати поживних речовин та утворенню токсичних сполук. Існуючі способи переробляння жирів не забезпечують їхнього повного захисту від утворення продуктів окиснення, існуючі нормативні документи не реалізують задачу захисту населення від всіх типів продуктів окиснення, тому існує необхідність в розробці наукової концепції захисту жирів від окисного псування.

Все це обґрунтовує вибір теми й актуальність дисертаційного дослідження.

Узагальнення наукового, методологічного й економіко-маркетингового аналізу означених проблем дозволяє сформулювати основну концепцію дисертаційної роботи, яка полягає в тому, що підвищення селективності процесів переробляння рослинних жирів, виключення високих температур та інших чинників утворення токсичних компонентів може призвести до зниження витрат на переробляння жирів та до покращення показників якості та безпеки жирів за умови розробляння відповідних зелених технологічних рішень. Це дозволить налагодити випуск конкурентоспроможної олієжирової продукції та розширити її асортимент.

Успішне здійснення означеної концепції передбачає проведення наукових досліджень в поєднанні з сучасною аналітичною методологією, математичного, фізичного, імітаційного моделювання, препаративної і аналітичної хроматографії тощо.

### Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХП». Здобувачка як виконавиця окремих розділів брала участь у виконанні фундаментальних держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Наукове обґрунтування та удосконалення методів видобування і переробки жирів, одержання продуктів бродіння, напоїв та виноробства» (ДР № 0116U000880, 2016-2019 рр.); «Науково-практичні основи удосконалення технологій жирів, продуктів бродіння та бродильних виробництв» (ДР № 0119U002617, 2019–2022 рр.); «Удосконалення методів комплексної переробки олійно-жирової сировини, жирів та одержання продуктів бродіння» (ДР № 0123U103213, 2023 – 2026 рр.), затверджених МОН України як держбюджетні науково-дослідні роботи НТУ «ХП», а також у рамках НДР Українського науково-дослідного інституту олій та жирів Національної

Академії аграрних наук «Теоретичні та експериментальні дослідження кінетики окиснення олій та жирів, розробка системи показників оцінки і методів визначення зі створення уніфікованої системи одиниць вимірювання» (ДР № 0108U002002, 2008 – 2010 рр.); «Теоретичні та експериментальні дослідження процесу окиснення жирів різноманітного жирно-кислотного складу, розробка системи показників окиснення і методів визначення» (ДР № 0108U002002, 2011–2015 р.).

**Мета і завдання дослідження.** Мета досліджень - теоретичне обґрунтування та розроблення на науковій основі технологій переробляння рослинних жирів та захисту їх від окисного псування шляхом застосування антиоксидантів та виведення продуктів окиснення.

Відповідно до поставленої мети визначено такі **завдання**:

- створити теоретичну базу можливості дезодорування жирів при температурах  $\leq 160$  °С. Провести відповідні теоретичні та експериментальні дослідження та створити і впровадити у промисловість технологію низькотемпературного дезодорування;

- оцінити вплив низькотемпературного дезодорування на якісні характеристики та показники безпеки жирів. Оцінити вплив стадії на цикл рафінування взагалі;

- розробити науково обґрунтовані високоефективні одностадійні методи гідратування рослинних жирів за умов застосування безпечних харчових гідратаційних агентів. Сформулювати концепцію взаємозв'язку стадії гідратування та якості фосфатидного концентрату, яка закладається на цій стадії. Запропонувати та дослідити комплексні гідратаційні агенти;

- запропонувати методи валоризації очищення рослинних жирів, а саме ресурсоощадного одержання конкурентоспроможних фосфоліпідних продуктів та антиоксидантів на основі дезодораційних дистилятів. Оцінити їх якісні та інші характеристики;

- провести системне оцінювання поширених на території України рослин-потенційних джерел потужних антиоксидантів. Створити методіку порівнювальної оцінки перспективності використання цих рослин для подовження строків зберігання рослинних жирів;

- встановити ефективні умови вилучення рослинних антиоксидантів водно-спиртовим екстрагуванням. Провести аналіз ефективності застосування одержаних антиоксидантів в технологіях жирів;

- сформулювати концепцію захисту рослинних жирів від високих концентрацій ефірів 2,3-монохлорпропандіолу (2,3-MCPDE) та гліцидолу (GE). Визначити умови утворення підвищених кількостей цих ефірів, запропонувати і перевірити технологію, яка забезпечить одержання рослинних жирів з низьким вмістом MCPDE та GE;

- надати подальшого розвитку теоретичній базі подовження строків зберігання жирів та покращення їхньої якості шляхом вилучення з їх складу первинних і/або вторинних продуктів окиснення шляхом хімічних перетворень цих речовин. Запропонувати безпечні та високоефективні реагенти. Провести відповідні дослідження та оцінити результати;

- запропонувати методи визначення строків зберігання рослинних жирів;

- сформулювати концепцію та запропонувати технологічні прийоми захисту рослинних жирів від окисного псування.

Обґрунтованість і науковість поставлених завдань підтверджується проведенням аналізом наукових праць вітчизняних і зарубіжних вчених, вивченням практичного досвіду розвинених країн, результатами теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних на пошукових етапах роботи.

*Об'єктом дослідження є процеси очищення рослинних жирів (гідратування, дезодорування), псування рослинних жирів (окиснення, утворення токсичних компонентів) та промислове перероблення жирів.*

*Предметом дослідження є процеси гідратування, дезодорування, окиснення, утворення токсичних компонентів соняшникової, соєвої, кукурудзяної, оливкової, ріпакової, лляної олій, риб'ячого жиру, перероблення соняшникового фосфатидного концентрату, дезодораційного дистиляту.*

**Методи досліджень.** Використано стандартизовані та удосконалені фізичні, фізико-хімічні методики, задіяно хроматографічні, електрофоретичні, спектрометричні, кінетичні, структурно-механічні, органолептичні методи аналізу тощо. Використано прилади: газовий хроматограф Agilent 6890N, Agilent Technologies Spain, S.L., Madrid), газорідний хроматомас-спектрометр Agilent 7890B/5977B з системою автоматизованої пробопідготовки на базі MPS Robotic; прикладні комп'ютерні програми, методи математичного моделювання та оптимізації зі статистичним обробленням результатів дослідження.

#### **Наукова новизна дисертаційної роботи:**

Внаслідок комплексу теоретичних і експериментальних досліджень розроблено та обґрунтовано перспективні наукові положення, висновки та рекомендації, які розкривають механізми задіяних процесів та розв'язують науково-прикладну проблему перероблення та захисту рослинних жирів від окисного псування:

- висунута та експериментально підтверджена наукова концепція можливості активного впливу на смак та запах жирів шляхом проведення реакцій перетворення альдегідів та кетонів на ацеталі та кетаналі;

- виявлена та перевірена на практиці можливість повного знеособлення запаху та смаку соняшникової, лляної олій, риб'ячого жиру в результаті взаємодії з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору за температури 90 °С;

- доведена можливість повної зміни профілів смаку та запаху соєвої та гірчичної олій в результаті взаємодії з етиловим спиртом та кислотним каталізатором;

- виявлений ефект зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах (у 2-4 рази за пероксидним числом), а також усунення відчуття згіркнення в результаті взаємодії жирів з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору;

- встановлено, що використання лимонної та фосфорної кислот на стадії гідратування соняшникової олії, на відміну від водного гідратування, приведе до збільшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованій олії;

- доведена можливість дезодорування та зменшення інтенсивності забарвлення соняшникового фосфатидного концентрату шляхом обробки його етиловим спиртом;

- встановлено кінетичні параметри окиснення соняшникової олії в присутності соняшникового дезодораційного дистиляту та концентратів токоферолів на його основі. Розрахунковим та графічним методами визначена константа швидкості реакції між інгібітором (концентратом токоферолів, одержаним адсорбцією токоферолів соняшникового деодистиляту на активованому вугіллі) і пероксидним

радикалом –  $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$  л/моль·с;

- визначено порівняльні дані антиоксидантної активності речовин, одержаних водно-спиртовим екстрагування з рослин українського походження. Одержані антиоксиданти за їх ефективністю щодо гальмування окиснення соняшникової олії розташовуються в ряд: меліса трава (АОА=2,91) > спірея трава (2,75) > лопуху коріння (2,72) > ожини кора (2,58) > калини кора (2,53) > ожини листя (2,37) > ожини пагони (2,32) > чорниці кора (2,24) > чорниці пагони (2,20) > чебрець трава (2,11) > малини кора (2,11) > чорниці листя (2,05) > малини листя (2,01) > калини листя (1,99) > нагідки квіти (1,99) > кора дубу (1,96) > горобина чорноплідна (1,88) > чорниці плоди (1,86) > чорної смородини листя (1,82) > кропиви листя (1,77) > горобина звичайна (1,77) > розмарин листя (1,75) > ехінацея квіти (1,69) > петрушка (1,67) > рукола (1,65) > калини плоди (1,61) > малини плоди (1,60) > чорної смородини плоди (1,56) > м'ята перцева листя (1,50) > ромашка лікарська (1,48) > кріп (1,41). Антиоксидантна активність бутілгідроксіанізолу за тих же умов і концентрації (0,2 г/кг) дорівнює 1,69;

- визначений ефект синергізму гальмування окиснення соняшникової олії між водно-етанольними екстрактами деяких рослин та токоферолами соняшникової олії, який в % ( $\Delta t$ ) склав: для кори дубу – 32,3; для кропиви – 25,8; для м'яти перцевої – 3,2; для календули – 38,7; для пагонів чорниці – 48,4. Доведений ефект синергізму між аскорбіною кислотою та екстрагованими з шкірки картоплі, лушпиння цибулі, томатної шкірки речовинами, який становить 38,6; 27,3 та 47,7 % відповідно;

- доведена можливість швидкого визначення строків зберігання рослинних жирів шляхом встановлення залежності швидкості самоініціювання жирів від температури при підвищених температурах та екстраполяції даних на низькі;

- визначено наявність прямої кореляції між появою в рослинних жирах відчуття згіркнення та завершенням періоду індукції, визначеного зміною анізидинових чисел;

- доведена можливість виведення з жирів частини (50 – 99 %) гідропероксидів, альдегідів та епоксидів у результаті взаємодії з наступними реагентами: аміаком або сечовиною в присутності сірчаної кислоти; водними розчинами цукрози та фруктози; амонієм вуглекислим;

- експериментально підтверджено, що збільшення вмісту гідропероксидів та альдегідів в соняшниковій олії приводить до збільшення вмісту 3-МСПД-ефірів в результаті дезодорування, тобто доведено, що продукти окиснення жирів є попередниками утворення 3-МСПД-ефірів. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення, кислотністю олії та кількістю ефірів гліцидолу, які утворились в результаті дезодорування соняшникової олії.

**Практичне значення одержаних результатів** для олієжирової промисловості:

- розроблений принципово новий низькотемпературний метод дезодорування жирів, впровадження якого в промисловості може зменшити собівартість рафінування рослинних жирів внаслідок застосування суттєво менших температур та спрощення вимог до обладнання. Сукупність одержаних даних дозволить розширити перелік відомих методів зеленого рафінування та застосувати менш енергоємну технологію дезодорування жирів, яка водночас підвищує якість та безпечність рафінованих дезодорованих жирів;

- визначено низку доступних харчових гідратаційних агентів (сумішей харчових кислот, солей тощо), застосування дозволяє скорочувати витрати на стадію

і одержувати гідратовану соняшникову олію з низьким вмістом фосфоліпідів та якісний фосфатидний концентрат;

- запропоновано ряд розріджувачів, здатних знижувати в'язкість соняшникового фосфатидного концентрату, визначені їхні ефективні концентрації. У сукупності з розробленим методом дезодорування соняшникового фосфатидного концентрату це дозволить усунути їх основні технологічні недоліки та підвищити конкурентоспроможність на світовому ринку фосфоліпідних продуктів;

- розроблено два простих способи одержання концентратів токоферолів з соняшникового дезодораційного дистиляту, що дозволить підвищити прибутковість стадії дезодорування олій. Розроблена технологічна схема процесу;

- розширений асортимент сировинної бази антиоксидантів жирів за рахунок рослин українського походження. Визначено, що коріння, листя, кора деяких рослин, а також відходи агропромислового комплексу є джерелами потужних антиоксидантів, що мають вищу за поширений синтетичний антиоксидант бутілгідроксіанізол антиоксидантну активність. Такі результати дають змогу використати відходи деяких агротехнічних виробництв та підвищити рентабельність цих виробництв;

- розроблений швидкий метод визначення строків зберігання рослинних жирів, який дозволяє прогнозувати строки зберігання в широкому діапазоні температур, не потребує значних витрат реактивів, скорочує час на дослідження тощо, його впровадження дозволить оптимізувати такі дослідження та витрати на них;

- розроблено високоефективні методи зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах, які дозволяють вилучати 50–99 % кисневмісних речовин жирів. Їх впровадження дозволить випускати олієжирову продукцію з подовженим строком зберігання або відновлювати якість вже окиснених жирів;

- встановлено, що продукти окиснення та кислоти є попередниками утворення 3-МСПД-ефірів. Ці дані дозволять підвищити безпеку олійножирових продуктів що, в підсумку, сприятиме збереженню здоров'я нації.

Технічна новизна розробок захищена двома патентами України на корисну модель.

Основні результати роботи впроваджені на: ТОВ «КАПРО ОЙЛ» (Кіровоградська обл., м. Кропивницький), ПФ «Феу» (м. Харків), ПРАТ «Нововодолазький молокозавод» (с/мт «Нова Водолага». Харківська обл.), ТОВ «Ніка-компані 2015» (м. Харків).

**Особистий внесок здобувача** є визначальним на всіх етапах роботи і полягав у розробленні наукової концепції, плануванні і проведенні досліджень, опрацюванні, аналізі та узагальненні експериментальних даних, а також оформленні наукових висновків, основних публікацій за темою дисертаційної роботи. Обговорення та узагальнення результатів досліджень проведено спільно з науковим консультантом – професором Ф.Ф. Гладким.

**Апробація роботи.** Результати досліджень оприлюднювалися та обговорювалися на 35 наукових конференціях, у тому числі на: 3-й, 4-й та 5-й Міжнародних науково-технічних конференціях «Хімія та технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі» (Дніпропетровськ, 2010; 2011; 2012 рр.), на 3-й Міжнародній Науково-технічній Конференції “Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей” (Київ, НУХТ, 2014), на Міжнародних Науково-технічних Конференціях MicroCAD (Харків,

НТУ «ХП», 2015; 2016; 2017; 2018; 2019; 2021; 2023 pp.), на VIII (Київ, 2015), IX (Київ, 2016) Міжнародних конференціях «Масложирова отрасль: технологи и рынок», на VII, VIII Міжнародних науково-технічних конференціях «Перспективи розвитку м'ясної, молочної та олієжирової галузей у контексті євроінтеграції» (Київ, 2018; 2019), III міжнародній конференції «Сучасні технології соєвої індустрії» (Дніпро, 2019), на XI Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції» (Київ, 2022).

**Публікації.** За результатами роботи опубліковано 40 наукових праць, серед яких 23 статті у фахових журналах і збірниках наукових праць, у т. ч. 9 – в наукових виданнях, що входять до науково-метричних баз Scopus та Web of Science, 15 матеріалів та тез доповідей на науково-практичних конференціях, 2 патенти на корисну модель.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 332 сторінки, з них: 81 рисунок по тексту, 2 рисунка на 2 окремих сторінках, 69 таблиць по тексту, 9 таблиць на 14 окремих сторінках, список використаних джерел з 282 найменувань на 38 сторінках, 5 додатків на 10 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**Вступ.** Обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, охарактеризовано наукову новизну і практичну цінність роботи, наведено відомості щодо особистого внеску здобувача, апробацію результатів досліджень, структури та обсягу роботи.

**Перший розділ.** «Особливості очищення, а також псування та захисту від псування рослинних жирів». Проведений аналіз світового наукового інформаційного поля. Визначено основні недоліки сучасних технологій переробляння жирів. Встановлено задачі дослідження, які стосуються, переважно, розробки «м'яких» умов переробляння, що не впливають негативно на якість та безпеку олій.

Гідратування потребує використання безпечних, дешевих і високоефективних гідратаційних агентів та впровадження керуванням якістю не лише гідратованої олії, але й фосфатидного концентрату.

Доведено, що вплив стадії дезодорування на показники безпеки рослинних олій сьогодні не можна вважати повністю позитивним. Проаналізовано сучасні дані кількісного та якісного складу одоруючих компонентів жирів, уявлення про які суттєво змінились в останні роки. Ці дані можуть дати змогу керувати процесами зменшення інтенсивності смаку та запаху жирів або зміни їхнього профілю. Окремо зазначено, що сьогодні ефіри МСРД та гліцидолу залишаються однією з найактуальніших проблем харчової промисловості. З огляду на накопичені знання щодо їх небезпеки для здоров'я людини необхідно проводити дослідження щодо встановлення причин утворення високих кількостей цих ефірів у рафінованих жирах.

Розробка сучасних технологій обумовлює валоризацію побічних продуктів цих процесів. Проаналізовано технології фосфатидних концентратів та дезодораційних дистилатів, виділено основні недоліки вітчизняної продукції.

Детально визначені причини та наслідки головної проблеми промисловості

жирів – деградації жирів шляхом окиснення. Використання доступних натуральних антиоксидантів є одним з найбільш ефективних шляхів її вирішення. Задача пошуку доступної сировини для одержання антиоксидантів сьогодні, полягає в дослідженні і порівнянні антиоксидантної активності рослин, у томі числі тих, які ростуть на території України.

**Другий розділ** «Структура, предмети досліджень та методики аналізу». Систематизацією результатів аналітичного дослідження, власних пошукових досліджень сформовано структуру організації теоретичних і експериментальних досліджень за темою дисертації.

У розділі наведено характеристику об'єктів дослідження, використаних стандартизованих методик встановлення фізико-хімічних показників та показників якості жирів. Наведено розроблені методики гідратування, дезодорування, дослідження профілей смаку та запаху жирів, виділення токоферолів з дезодораційного дистиляту, розшарування фосфоліпідної емульсії. Запропоновано ряд методик встановлення причин утворення ефірів 3-MCPD та гліцидолу.

Використано методики дослідження кінетики окиснення жирів, встановлення кінетичних параметрів окиснення. Запропоновано методи вилучення антиоксидантів з рослинної сировини та їх введення в жири, визначення антиоксидантної активності та розмірів синергетичних ефектів АО. Задіяно хроматографічні, спектрометричні, кінетичні, структурно-механічні, органолептичні аналізу тощо. Застосовувалася комп'ютерна техніка, методи математичного моделювання та оптимізації зі статистичної обробкою результатів дослідження.

**Третій розділ.** «Підвищення ефективності гідратування рослинних жирів». Запропоновано та досліджено методи гідратування, здатні задовольнити наступним вимогам: низькому остаточному вмісту фосфоліпідів у гідратованій олії (менше 0,05 % в перерахунку на стеароолеолецитин), відмови від застосування складного специфічного обладнання, одержанню в результаті гідратування фосфатидного концентрату високої якості. Як гідратаційні агенти застосовувались лише безпечні доступні речовини. Більшість одержаних в роботі даних отримана при обмеженні вмісту води, яка витрачалась на гідратування до 1 % по відношенню до олії. Це є важливим результатом як з точки зору зменшення собівартості проведення стадії одержання фосфатидного концентрату (вся вода, яку додають на стадії гідратування залишається в фосфоліпідній емульсії, для одержання фосфатидного концентрату її необхідно випарити, зменшення вмісту води призведе до економії енергоресурсів), так і з точки зору оптимізації роботи цеху гідратування.

Доведена доцільність застосування як гідратаційних агентів в процесі кислотного гідратування сумішей харчових кислот. Встановлені синергетичні ефекти між лимонною та іншими харчовими кислотами щодо ефективності виведення фосфоліпідів з олії (табл. 1). Вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії негідратованій - 0,541 %  $\pm$  0,0130 в перерахунку на стеароолеолецитин.

Виявлена також інша ефективна комбінація гідратувальних агентів – водних пшеничного або горохового борошна та лимонної кислоти: 0,1 % горохового борошна та 0,06 % лимонної кислоти знижують остаточний вміст фосфоліпідів в соняшниковій олії з 0,69 до 0,040 %, застосування 0,1 % пшеничного борошна та 0,06 % лимонної кислоти знижує вміст фосфоліпідів з 0,69 до 0,045 %. Також очищення

гідратуванням з пшеничним або гороховим борошном можна рекомендувати для олій зниженої якості, при цьому спостерігається вирівнювання показників якості до значень, що відповідають вимогам НД: пероксидне число (ПЧ) знижується на 58 % – з 6,7 до 2,8 ммоль  $\frac{1}{2}$ O/кг, кислотне число – на 31 %, з 0,8 до 0,55 мг КОН/г.

**Таблиця 1** – Порівняльний вплив харчових кислот та їх сумішей на виведення фосфоліпідів з соняшникової олії

Склад гідратуючого агенту	Вміст фосфоліпідів у олії, в перерахунку на стеароолеол., %	Склад гідратуючого агенту	Вміст фосфоліпідів у олії, в перерахунку на стеароолеол., %
Лимонна к-та (0,1%)	0,048 ± 0,0037		
Лимонна к-та (0,05%) + бурштинова к-та (0,05%)	0,034 ± 0,0028	Бурштинова кислота 0,1 %	0,045 ± 0,0045
Лимонна к-та (0,05%) + молочна к-та 40 %-ва (0,1%)	0,052 ± 0,0042	Молочна кислота 40 %-вий розчин – 0,2 %	0,060 ± 0,0051
Лимонна к-та (0,05%) + аскорбінова к-та (0,05%)	0,040 ± 0,0039	Аскорбінова кислота 0,1 %	0,053 ± 0,0039

Розроблено концепцію можливості одночасного одержання гідратованих олій з низьким вмістом фосфоліпідів та фосфатидного концентрату високої якості ще на стадії його формування – під час проведення гідратування олії при застосуванні солей як гідратаційних агентів. Присутність солей покращує розділення фаз олія-фосфоліпідна емульсія, знижує в'язкість фосфоліпідної емульсії, що надалі полегшує процес її сушіння та підвищує якість фосфатидного концентрату (значення таких показників, як колірне число, кислотне та пероксидне числа).

Доведено, що ацетат кальцію одночасно є високоефективним гідратуючим агентом та речовиною, здатною ефективно знижувати в'язкість фосфатидних концентратів. Виконаний факторний експеримент  $2^3$ , в якому  $X_1$  – кількість ацетату кальцію, %;  $X_2$  – тривалість гідратування, хв.;  $X_3$  – кількість води, %. Відгук – остаточний вміст фосфоліпідів у олії. В результаті обробки результатів експерименту одержана наступна регресія:

$$Y = 0,0874 - 4,02 * X_1 - 0,000773 * X_2 + 0,0015 * X_3 + 0,0575 * X_1 * X_2 - 0,233 * X_1 * X_3 - 0,0000583 * X_2 * X_3 \quad (1)$$

В результаті обробки поліному встановлено, що функція досягає мінімуму в точці: кількість ацетату кальцію – 0,01%; тривалість гідратування – 30 хв; кількість води – 2,5 %. Вміст фосфоліпідів у гідратованій олії в цій точці дорівнює 0,034 % у перерахунку на стеароолеолецитин.

Низькі концентрації ацетату кальцію (на порядок менші за застосовані в промисловості кількості лимонної або фосфорної кислот) є достатніми для досягнення остаточного вмісту фосфоліпідів в олії < 0,05 %. Доведена можливість зниження в'язкості соняшникових фосфатидних концентратів до значень (8 Па·с при 25 °С), при яких вони не утворюють пластичної модифікації в процесі зберігання при застосуванні ацетату кальцію в кількості 0,2 %.

Експериментально доведена доцільність застосування сумішей хлориду натрію

та лимонної кислоти як ефективних гідратуючих агентів (табл. 2). При застосуванні 0,06 % лимонної кислоти та 0,03 % хлориду натрію вилучається 94 % фосфоліпідів, що є перспективним з огляду на безпечність, доступність, низьку вартість цих речовин.

**Таблиця 2** – Порівняльний вплив деяких досліджених гідратаційних агентів на зниження вмісту фосфоліпідів в результаті гідратування соняшникової олії. Гідратаційні агенти наведено у визначених оптимальних кількостях

Гідратаційний агент (кількість по відношенню до соняшникової) олії	Кількість фосфоровмісних речовин в гідратованій олії, % у перер.на стеароолеолецитин
Ацетат кальцію (0,01 %)	0,040 ± 0,0005
Лимонна к-та (0,06%) + хлорид натрію (0,03%)	0,038 ± 0,0036
Хлорид амонію (0,04)	0,047 ± 0,0049
Сульфат амонію (0,04)	0,048 ± 0,0058
Борошно пшеничне (0,1%), вода (2%)	0,052 ± 0,0048
Борошно горохове (0,1%), вода (2%)	0,058 ± 0,0060
Борошно пшеничне (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,040 ± 0,0035
Борошно горохове (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,045 ± 0,0042
«Фосфолісорб» (0,02 %)	0,082 ± 0,0057
Водне гідратування	0,210 ± 0,035

Показано (табл.2), що сульфат та хлорид амонію є високоефективними гідратуючими агентами. При їх низьких концентраціях у 0,04 – 0,07 % остаточний вміст фосфоліпідів у олії в результаті гідратування досягає значень <0,05 % у перерахунку на стеароолеолецитин. Також вони на відміну від кислот не впливають негативно на підвищення кислотності олії, лецитину та інші показники якості олій. Досліджений інтервал залежності ефективності гідратування від кількості хлориду амонію описується рівнянням  $y = 0,0074x^{-0,608}$ , для сульфату амонію  $y = 0,0106x^{-0,492}$ .

Наведені результати гідратування лише з тими гідратаційними агентами, які не впливали негативно на якісні показники гідратованої олії та фосфатидного концентрату. Всі вони знаходяться в межах вимог НД.

Всі досліджені гідратаційні агенти з урахуванням кількості їх введення за ефективністю (щодо низького остаточного вмісту фосфоліпідів в олії < 0,05 %) можна розташувати в ряд (по зниженню ефективності): ацетат кальцію > суміш лимонної та бурштинової кислот (1:1) > хлорид амонію > суміш хлориду натрію та лимонної кислоти (1:2) > сульфат амонію > суміш лимонної та аскорбінової кислот (1:1) > бурштинова кислота > лимонна кислота > суміш лимонної та молочної кислот (1:1) > борошно пшеничне > аскорбінова кислота > борошно горохове > молочна кислота.

Гідратування впливає не лише на стан жирів, але й на явища, які відбуваються з жирами на інших стадіях рафінування. Вплив способу гідратування на утворення 3-МСПД-ефірів та ефірів гліцидолу під час проведення дезодорування на сьогоднішній день досліджений недостатньо. Проводилось водне гідратування соняшникової олії, а також гідратування з лимонною і фосфорною кислотами. Ці кислоти взяті в кількостях, які традиційно застосовуються в промисловості: фосфорна кислота – 0,1

%, лимонна – 0,2 % по відношенню до олії. Після проведення лабораторного дезодорування встановлювався вміст цих токсичних ефірів в олії (табл. 3).

**Таблиця 3** – Вплив гідратуючого агенту на утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в результаті дезодорування

Зразок олії	Масова частка 3-монохлорпропандіолу (3-MCPD), мкг/кг	Масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг
Олія після водного гідратування дезодорована	Менше 100	Менше 100
Олія після гідратування з фосфорною кислотою, дезодорована	470 ± 30	200 ± 30
Олія після гідратування лимонною кислотою, дезодорована	680 ± 30	310 ± 30

Присутність кислот в процесі гідратування можна віднести до попередників утворення ефірів 3-MCPD та гліцидолу. Навпаки в результаті водного гідратування вміст цих ефірів в дезодорованій соняшниковій олії є меншим за межу виявлення (табл.3) та його можна рекомендувати як один зі способів попередження утворення ефірів 3-MCPD та гліцидолу. Однак використання кислотного гідратування в циклі очищення соняшникової олії не приведе до перевищення максимально допустимого для соняшникової олії рівню – до 1250 мкг/кг ефірів 3-MCPD та 1000 мкг/кг ефірів гліцидолу, після гідратування проводять інші стадії рафінування, на яких виводяться кислотні групи і тому застосування лимонної або фосфорної кислот в звичних кількостях є безпечним.

Обробка жирів кислотами проводиться на різних стадіях перероблення жирів. Тому також встановлено кореляцію між кількістю кислотних груп в зразку соняшникової олії та утворенням MCPDE та GE в результаті дезодорування (табл. 4). Вміст інших можливих попередників MCPDE та GE – продуктів окиснення (гідропероксидів (ПЧ) та альдегідів (АЧ)) був приблизно однаковим і, тому, не впливав на результати. Експериментально доведено, що вміст 3-MCPD-ефірів у дезодорованій соняшниковій олії підвищується зі збільшенням кислотних груп. Навпаки, не спостерігається кореляції між кислотністю олії та утворенням ефірів гліцидолу. Одержані дані підтверджують необхідність зниження кислотної обробки олій в процесі їх перероблення або необхідності нейтралізування кислотних груп перед проведенням дезодорування жирів.

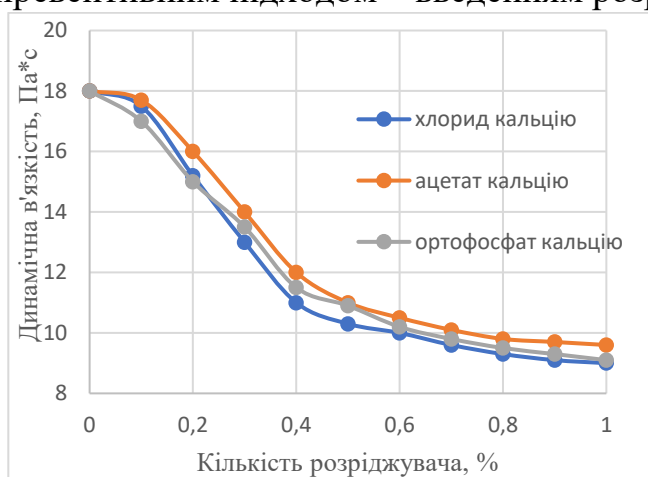
**Таблиця 4** – Вплив кількості кислоти на утворення 3-MCPDE і GE в соняшниковій олії в результаті дезодорування

Зразок олії	ПЧ, ммоль ½ О/кг	АЧ	Вміст 3- MCPD, мкг/кг	Вміст GE, мкг/кг
Дезодорована	1,06 ± 0.07	0,55 ± 0.21	560 ± 17	440 ± 20
Дезодорована, 0,01 мг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /кг олії	1,28 ± 0.12	0,5 ± 0.28	255 ± 89	540 ± 110
Дезодорована, 0,025 мг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /кг олії	1,45 ± 0.15	0,6 ± 0.31	690 ± 117	180 ± 36
Дезодорована, 0,059 мг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /кг олії	1,08 ± 0.08	0,65 ± 0.22	980 ± 17	220 ± 20
Дезодорована, 0,1 мг H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /кг олії	1,35 ± 0.11	0,6 ± 0.18	1450 ± 246	890 ± 117

**Четвертий розділ.** «Підвищення ефективності одержання побічних продуктів перероблення олій». Вилучення біологічно активних сполук з побічних продуктів перероблення рослинних жирів сьогодні є важливою стратегією отримання додаткового прибутку. До найбільш цінних таких продуктів слід віднести фосфатидний концентрат (або лецитин) та дезодораційний дистилат (ДД).

Соняшникові лецитини, здебільшого, характеризуються наступними основними недоліками: високий вміст механічних домішок, висока в'язкість (через наявність довголанцюгових восків) та наявність характерних смаку та запаху. Механічні домішки забираються шляхом застосування сепараторів певних типів, не існує потреби в додаткових дослідженнях. Одержання лецитинів високої в'язкості призводить до проблем з його транспортуванням та використанням. За результатами експериментальних досліджень в'язкість лецитину суттєво знижена шляхом додавання до фосфоліпідної емульсії перед її сушінням розріджувачів. Введенням нейтральної олії, жирних кислот, ефірів жирних кислот (в кількості 13; 5 та 4 % відповідно) можна досягнути розрідження соняшникового лецитину до значень нижче за 12 Па\*с (при 25 °С), тобто до значень, коли лецитин не пластифікується в процесі зберігання. Однак при цьому зменшується значення показника «нерозчинні в ацетоні» до рівня, нижчого за вимоги НД. Оптимальними розріджувачами за результатами досліджень є солі кальцію а саме ацетат кальцію, ортофосфат кальцію, хлорид кальцію. Ефективними кількостями їх присутності для одержання рідкого лецитину з в'язкістю  $\leq 12$  Па\*с є 0,35 – 0,5 % (рис. 1).

Зазначимо, що для одержання рідкого лецитину з вже пластифікованого необхідно приблизно вдвічі більші концентрації розріджувачів (табл. 5) порівняно з превентивним підходом – введенням розріджувачів у фосфоліпідну емульсію.



**Рис. 1.** Вплив на зниження в'язкості соняшникового лецитину солей двовалентних металів

**Таблиця 5** – Кількості розріджувачів, які призводять до зниження в'язкості соняшникового лецитину з не текучої консистенції до значення 12 Па\*с (при 25 °С)

Розріджувач	Кількість, % по відношенню до соняшникового лецитину
Соняшnikова олія	$25 \pm 0,6$
Олеїнова кислота	$11 \pm 0,5$
Етиловий ефір олеїнової кислоти	$10 \pm 0,5$
Хлорид кальцію	$0,7 \pm 0,08$
Ацетат кальцію	$0,8 \pm 0,11$
Ортофосфат кальцію	$0,8 \pm 0,09$
Фосфорна кислота концентрована	$2,0 \pm 0,3$

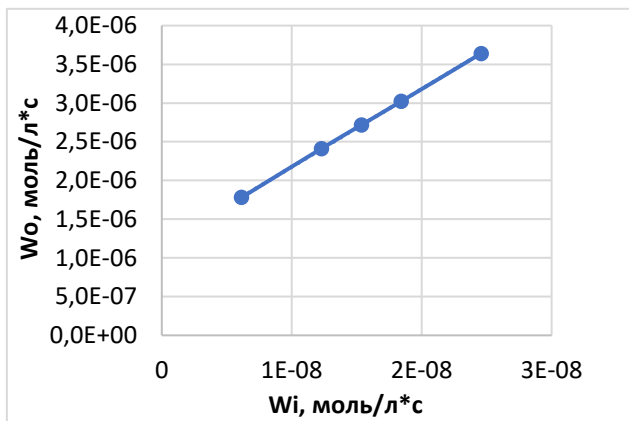
Одержання дезодорованого соняшникового лецитину є більш складною задачею, так як для нього не можна застосувати загальновизнаний

високотемпературний метод з відгонкою одоруючих – фосфоліпиди є термолабільними речовинами. Ця задача була вирішена шляхом використання харчового розчиннику, здатного екстрагувати більшість одоруючих компонентів лецитину – етилового спирту.

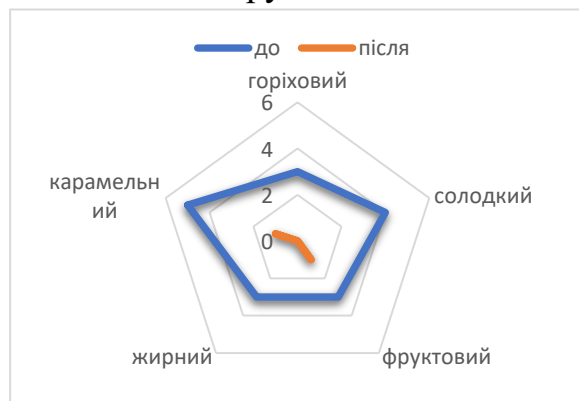
Ефект дезодорування спостерігається при додаванні  $\geq 40$  % етилового спирту по відношенню до лецитину ( $70^\circ\text{C}$ , 30 хв. з подальшим відділенням етанолу та висушуванням лецитину), результати змін наведено на рис.2. Для зменшення фракціонування лецитину на спирторозчинну та спиртонерозчинну фракції пропонується застосування 99 %-го етанолу (вихід спирторозч. фракції зменшується з 23 до 13 %).

З точки зору економії енергоресурсів для одержання лецитинів доцільним є зменшення частини води в фосфоліпідній емульсії перед її сушінням. В роботі експериментально доводиться ефективність застосування хлориду натрію – введення його в фосфоліпідну емульсію у кількості 5 % призводить через 8 годин відстоювання до відділення 40 % вологи. Також сіль є харчовим консервантом і стабілізує фосфоліпідну емульсію відносно мікробіологічного псування на період її транспортування та зберігання (2 тижні).

Розроблений метод одержання концентрату фітостеролів і токоферолів з соняшникового дезодораційного дистилату: омиленням ДД з подальшим відокремленням неомильної частини н-гексаном і відгонкою розчиннику досягається вилучення 15 %-го концентрату токоферолів (що задовольняє світовим вимогам) та омильної частини ДД зі вмістом жирних кислот 42,6 %, яка також відноситься до товарних продуктів. Показано, що одержаний концентрат токоферолів при введенні в кількості 0,05 % подовжує період індукції соняшnikової олії у 2,9 рази, тобто є ефективним антиоксидантом.



**Рис.3.** Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання кумолу в присутності 0,05 % одержаного адсорбцією концентрату токоферолів

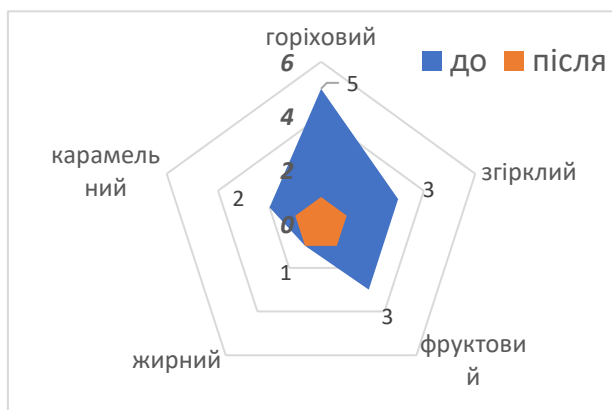


**Рис.2.** Органолептичні характеристики соняшnikового лецитину до та після обробки етиловим спиртом

Розроблений інший ефективний метод одержання концентрату токоферолів з соняшnikового ДД, заснований на адсорбції токоферолів на поверхні активованого вугілля з подальшим вилученням їх м-ксилолом. Таким чином одержано концентрат токоферолів зі вмістом цільового компоненту в 19 %. Антиоксидантна активність концентрату є високою – при внесенні в соняшnikову олію (0,05 %) подовжується її період індукції у 4,2 рази. Встановлено значення константи швидкості реакції між інгібітором (концентратом токоферолів) і пероксидним радикалом –  $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$  л/моль·с. (рис.3). Одержане

значення приблизно збігається з константами  $K_7$  для токоферолів, тобто одержаний концентрат можна рекомендувати як товарний антиоксидант. На цей спосіб отримано охоронний документ у вигляді патенту України.

**П'ятий розділ.** «Розробка та дослідження низькотемпературного дезодорування жирів». В розділі підтверджено висунуту концепцію можливості низькотемпературного дезодорування жирів як результату хімічних перетворень їхніх основних одоруючих компонентів. Хоча на стадії дезодорування відбуваються позитивні щодо якості жирів зміни – вилучення смаків та ароматів, вилучення легких поліциклічних ароматичних вуглеводнів, деяких пестицидів, зменшення вмісту вільних жирних кислот, перелік негативних наслідків вагомим є та не може не викликати занепокоєнь у спеціалістів. До таких наслідків дезодорування слід віднести утворення токсичних речовин – ефірів 2,3-MCPDE, гліцидилових ефірів, продуктів глибокого окиснення та полімеризації ліпідів, трансжирних кислот. Всі ці токсичні речовини виникають під впливом високих температур дезодорування. Тому єдиним рішенням щодо значного покращення якості та безпеки дезодорованих жирів є суттєве зниження температури дезодорування. Зниження температури до  $\leq 160$  °C є неможливим при застосуванні єдиного загальновизнаного сьогодні способу дезодорування – дистилюванням одоруючих сполук із олії водяною парою за високої температури та низького залишкового тиску. Одоруючі компоненти жирів представлені в основному низькомолекулярними альдегідами, кетонами, спиртами, вуглеводнями, кислотами. Вклад у відчуття запаху та смаку всіх цих речовин є різним, найнижчими порогоми сприйняття за сучасними дослідженнями характеризуються альдегіди і кетони. Нами була викладена гіпотеза, згідно з якою відбувається перетворення альдегідів та кетонів (основних одоруючих компонентів більшості рослинних жирів) в ході реакції зі спиртом в присутності кислотного каталізатору. Продукти реакції (ацеталі та кетаналі) характеризуються помітно меншими за відповідні альдегіди та кетони температурами випаровування і легко відганяються при температурах  $< 140$  °C в умовах неглибокого вакууму.



**Рис.4.** Зміна інтенсивності та профілю запаху соняшникової олії в результаті НТД

В результаті експериментальних досліджень доведена можливість повного дезодорування соняшникової олії в присутності наступних реагентів: етилового спирту та сірчаної кислоти (встановлена зміна органолептичних характеристик олії соняшникової наведена на рис. 4). Всі показники якості соняшникової олії після проведення низькотемпературного дезодорування (НТД) знаходяться в межах вимог НД (табл. 6).

Проведений факторний експеримент з наступними інтервали варіювання: кількість етилового спирту  $X_1$ : 0 – 10 %; тривалість дезодорування  $X_2$ : 1 – 20 хв; кількість сірчаної кислоти  $X_3$ : 0 – 0,2 %. Відгук – сенсорний результат дезодорування за бальною шкалою, де 1 – повне знеособлення смаку та запаху олії, 5 – характерний для

сирої соняшникової олії смак та запах без змін.

**Таблиця 6 – Якісні показники соняшникової олії після проведення НТД**

Назва показника	Якісні показники олії до НТД	Якісні показники олії після НТД
Кислотне число, мг КОН/г	1,42 ± 0,25	1,39 ± 0,17
Пероксидне число, ммоль½ О/кг	4,5 ± 0,12	2,2 ± 0,08
Анізидинове число	1,8 ± 0,18	2,0 ± 0,29
ТОТОХ	10,80	6,46
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	0,065 ± 0,0074	0,063 ± 0,0065
Масова частка вологи та летких речовин, %	0,10 ± 0,05	0,13 ± 0,15
Масова частка нежирових домішок, %	Відсутність	Відсутність
Колірне число, мг йоду	15	15
Смак та запах	Притаманні олії соняшниковій гідратованій без стороннього запаху, присмаку та гіркоти	Смак знеособленої олії, без запаху

В результаті обробки даних 3-факторного експерименту одержаний поліном, який описує вплив параметрів НТД на дезодорування соняшникової олії:

$$Y = 8,64 - 4,09 * X_1 - 6,95 * X_2 - 1,24 * X_3 + 0,008 * X_1 * X_2 - 0,820 * X_1 * X_3 - 0,403 * X_2 * X_3 + 0,045 * X_1^2 + 0,021 * X_2^2 + 95,5 * X_3^2 \quad (2)$$

Мінімум досягається в точці:  $X_1 = 2,00$ ;  $X_2 = 16,30$ ;  $X_3 = 0,05$ , значення відгуку при цьому  $Y = -1,16$ . Валідація моделі показує середньоквадратичне відхилення 0,068.

Експериментально встановлено, що при температурах, нижчих за 90 °С, повного ефекту дезодорування не відбувається. Спостерігається зниження інтенсивності аромату та смаку жирів, при чому, чим нижче температура НТД, тим меншим є цей ефект. Також не відбувається повного знеособлення олій при використанні як каталізаторів інших за сірчану кислоту сильних кислот.

Експериментально доведено, що ефект дезодорування рослинних жирів під впливом НТД не пов'язаний або не повністю пов'язаний лише з екстрагуванням одоруючих жирів етиловим спиртом: не спостерігався ефект дезодорування при обробці рослинних жирів етанолом (ацетоном) у відсутності кислотного каталізатору. Було помічено лише зниження інтенсивності смаку та запаху.

Дослідження можливості НТД харчових жирів поліолами показало, що зі збільшенням кількості ОН-груп ефективність спиртів щодо знеособлення жирів зменшується (від гліцерину до сорбіту).

Присутність води в реакції утворення ацеталей/кетаналей змінює рівновагу в бік зворотної реакції (утворення альдегідів/кетонів). Експериментально доведено, що присутність води в реакційній суміші в кількості, більшій за 1,25 % призводить до погіршення результатів НТД. Доцільно проводити процес НТД при вмісті води < 1 %, що відповідає вимогам діючих НД до гідратованої нерафінованої олії. Також не має необхідності застосовувати абсолютований етиловий спирт, внесена з 96 %-вим етанолом вода не впливає помітно на результат НТД.

Доведена можливість повного дезодорування риб'ячого жиру. Одержаний

поліном, який описує процес його знеособлення:

$$Y = -93,8 - 0,901 * X_1 + 0,378 * X_2 + 2,68 * X_3 - 0,005 * X_1 * X_2 + 0,009 * X_1 * X_3 - 0,004 * X_2 * X_3 + 0,012 * X_1^2 + 0,001 * X_2^2 - 0,018 * X_3^2 \quad (3)$$

Отримана функція досягає мінімуму в наступній точці:  $X_1 = 5$ ;  $X_2 = 7,24$ ;  $X_3 = 90$ . Мінімальне значення відгуку в цьому випадку  $Y = 0,26$ . Валідація моделі демонструє середньоквадратичне відхилення 0,072.

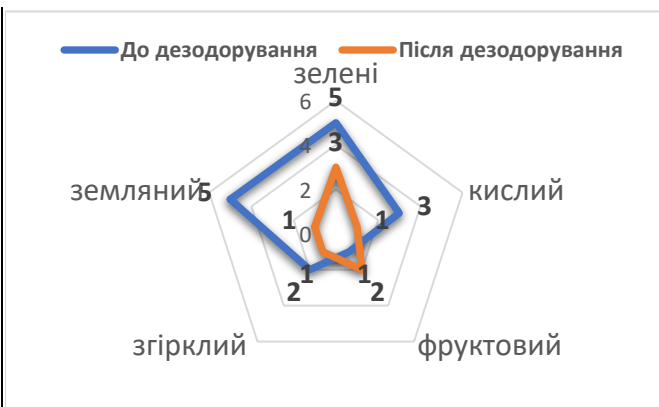
За експериментальними дослідженнями ефект повного дезодорування лляної олії досягнутий за наступних умов: тривалість НТД 10 хв, температура 90 °С, кількість етилового спирту 1 %; 0,05 % сірчаної кислоти. Важливо, що лляна олія втрачає характерні для неї нотки згіркнення.

Повного дезодорування соєвої та гірчичної олій не було досягнуто, імовірно, внаслідок різноманітного складу одоруючих цих олій (наявності помітних кількостей низькомолекулярних кислот, вуглеводнів тощо). Однак в результаті НТД суттєво зменшується інтенсивність запаху цих жирів та їх сенсорні профілі (рис.5 та 6).

Соева нерафінована олія після НТД повністю змінює смак та запах (з'являються «фруктові» присмаки, зникають «земляні», «прогірклі»). В гірчичній олії з'являються присмаки «огірків», «зелені». Інтенсивність смаку та аромату суттєво зменшується, тобто одержані олії можна застосовувати в кулінарії і в частково рафінованому вигляді. Така зміна сенсорних характеристик нерафінованих соєвої та гірчичної олій була високо оцінена членами дегустаційної комісії, пропонується їх використання як салатних олій.

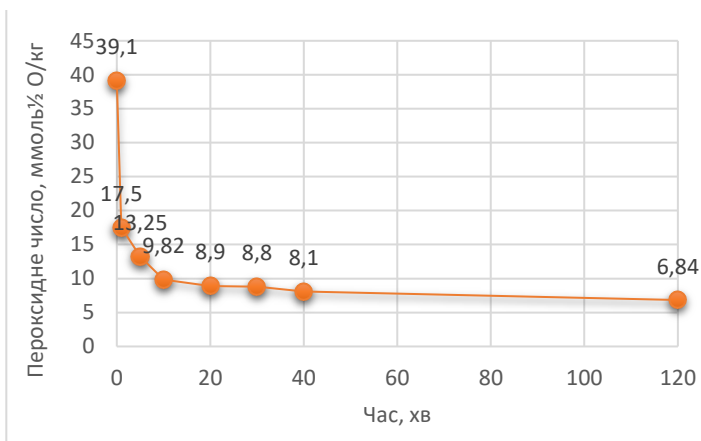


**Рис.5.** Сенсорні характеристики соєвої олії до та після проведення НТД

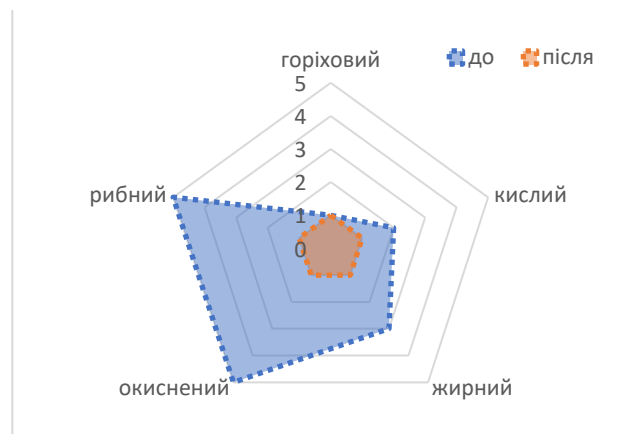


**Рис.6.** Сенсорні характеристики гірчичної олії до та після проведення НТД

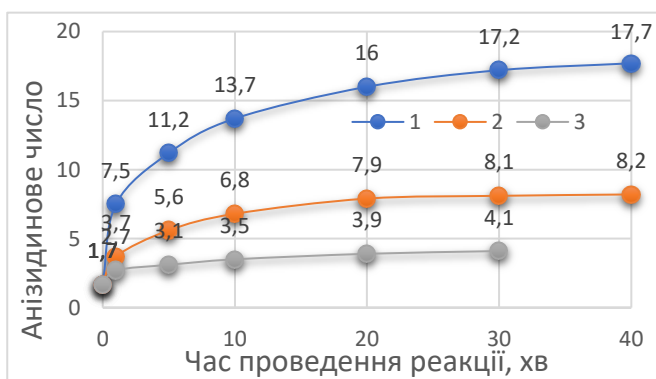
Експериментально доведено різке зниження пероксидного числа (ПЧ) попередньо окисненої олії вже при проведенні 5-ти хвилинного НТД (рис. 7). При цьому повністю відновлюються сенсорні характеристики олії (рис. 8) – зникає смак та запах згіркненої олії. Результатом руйнування гідропероксидів завжди є утворення вторинних продуктів окиснення, у випадку олії лінолевого типу (соняшникова олія) переважно альдегідів. Однак альдегіди вступають в реакцію з етиловим спиртом в умовах НТД, тобто їхня кількість буде суттєво меншою за ту, що утворюється в тих самих умовах при відсутності етанолу. На рис. 9 залежність 1 – кінетика анізидинових чисел (АЧ) окисненої соняшникової олії (з високим вмістом гідропероксидів, які розпадаються в процесі НТД, рис.7) при звичайних умовах НТД, але без етилового



**Рис.7.** Кінетика зміни ПЧ окисненої соняшникової олії в ході проведення реакції утворення ацеталей



**Рис. 8.** Сенсорні характеристики окисненої соняшникової олії до та після проведення НТД

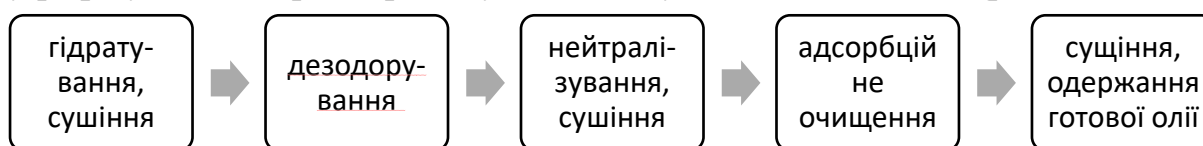


**Рис.9.** Кінетика зміни АЧ окисненої соняшникової олії за різних умов НТД

спирту; 2 – звичайні умови НТД. Суттєва різниця між залежностями 1 та 2 пояснюється утворенням ацеталей в присутності етилового спирту. Залежність 3 на рис. 9 – рекомендовані умови проведення НТД (попередня деаерація олії та проведення реакції в атмосфері інертного газу), показує відсутність високих значень анізидинового числа як результат відсутності окиснення олії в ході НТД та перетворення більшої частини альдегідів в ацеталі. Тобто

експериментально доведено, що НТД є одночасно ефективним методом відновлення сенсорних характеристик жирів та зменшення в них вмісту продуктів окиснення.

Впровадження низькотемпературного дезодорування змінює послідовність циклу рафінування жирів. Пропонується наступна послідовність (рис. 10).



**Рис. 10.** Запропонована послідовність стадій рафінування соняшникової олії при впровадженні НТД

Сформульовано загальні рекомендації щодо застосування НТД (для різних олій) у промисловості (табл. 7).

При використанні нового методу НТД не відбувається погіршення якісних показників жиру. Проведений повний цикл рафінування зі впровадженням НТД (результати впливу на якісні показники олії у табл. 8). Всі показники якості дезодорованих в ході НТД олій знаходяться в межах вимог НД. Єдине виключення – колірне число (табл.8). Через відсутність термічного руйнування пігментів, яке відбувається під час традиційного високотемпературного дезодорування, колірне число дезодорованих за НТД олій дорівнює значенню для вибілених олій.

**Таблиця 7** – Умови проведення НТД

Параметр	Оптимальні умови
Кількість етилового спирту 96 %-го	1 – 2 %
Кількість каталізатору – сірчаної кислоти	0,03 – 0,05 %
Тривалість НТД	10 – 15 хв.
Вимоги до жиру перед проведенням НТД	Гідратований жир зі вмістом води < 1 %
Водна промивка після НТД	+
Відгонка залишків водно-спиртової суміші	+
Температура відгонки	120 – 140 °С
Остаточний тиск під час відгонки	3 – 5 мПа

(поліпшення окисного стану жирів, не відбувається утворення 3-МСПД-ефірів та гліцидилових ефірів, зменшуються втрати природних антиоксидантів тощо).

**Таблиця 8** – Якісні показники соняшникової олії до та після проведення циклу рафінування зі впровадженням НТД

Назва показника	Якісні показники олії соняшникової нерафінованої	Якісні показники олії рафінованої дезодорованої після проведення НТД
Кислотне число, мг КОН/г	1,5 ± 0,20	0,19 ± 0,10
Пероксидне число, ммоль <sup>1/2</sup> О/кг	4,8 ± 0,14	1,1 ± 0,06
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	0,72 ± 0,012	0,085 ± 0,005
Масова частка води та летучих речовин, %	0,27 ± 0,08	0,08 ± 0,17
Масова частка нежирових домішок, %	0,08	Відсутність
Колірне число, мг йоду	15	12
Смак та запах	Притаманні олії соняшникової без стороннього запаху, присмаку та гіркоти	Смак знеособленої олії, без запаху

**Шостий розділ** «Захист жирів від окисного псування шляхом введення антиоксидантів з рослин». Основною причиною псування харчових жирів є їх здатність до окиснення. Використання антиоксидантів (АО) в харчових продуктах вже давно поширена практика для захисту жирів та білків від окисного псування. В останні десятиліття внаслідок одержаних даних щодо відсутності повної безпеки синтетичних АО, а також у зв'язку зі загальносвітовою тенденцією введення

Експериментально доведено, що міст 3-МСПД-ефірів та гліцидилових ефірів в соняшниковій олії після НТД є нижчим за межу виявлення (<100 мкг/кг, що є суттєво меншим за характерний для соняшникової дезодорованої олії рівень вмісту суми МСПД-ефірів у 520 мкг/кг та ефірів гліцидолу у 400 мкг/кг). Тобто таке дезодорування можна рекомендувати як метод одержання дезодорованих жирів, вільних від цих токсичних речовин.

Розроблений альтернативний спосіб дезодорування жирів, який не потребує підігріву олії до температури 200 °С та вище, застосування гострого пару (це суттєво знижує собівартість рафінування) та позитивно впливає на показники якості та безпеки жирів

біоактивних речовин в харчові продукти, використанню натуральних АО приділяється особлива увага. В розділі вирішено проблеми знаходження доступних в Україні рослинних джерел АО, встановлення ефективних підходів до вилучення АО з рослинної сировини, визначення і порівняння їхньої антиоксидантної активності (АОА) та розроблення концепції застосування рослинних АО в технологіях жирів.

Як екстрагенти запропоновано воду та етиловий спирт через їхню безпечність та здатності до вилучення високих кількостей біоактивних речовин (в роботі доведено високими значеннями АОА одержаних екстрактів). Доцільною температурою екстрагування АО є 50 °С, за вищих температур відбуваються деструктивні для фенольних сполучень процеси. Окремо визначали оптимальний гідромодуль екстрагування, який дорівнював 1:5 по відношенню до висушеної та подрібненої сировини. З метою визначення оптимальних значень інших параметрів екстрагування були проведені факторні експерименти  $2^2$  на трьох типах рослинної сировини, які відносяться до відходів агропромислового комплексу. В результаті обробки даних одержано наступні поліноми, які описують процес екстрагування АО:

-з картопляної шкірки

$$Y = 1,26 + 0,023 * X_1 + 2,6 * \lg(X_2) + 0,0058 * X_1 * \lg(X_2) - 0,0002 * X_1^2 \quad (4)$$

-з лушпиння цибулі

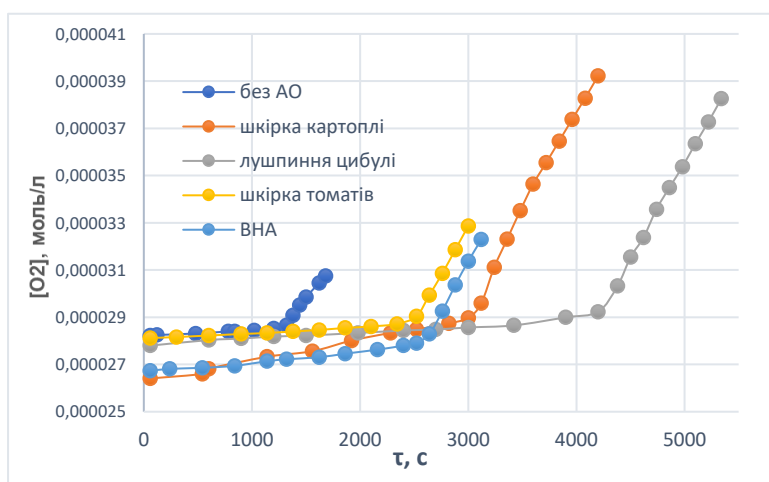
$$Y = 0,75 + 0,027 * X_1 + 0,97 * \lg(X_2) - 0,00017 * X_1^2 \quad (5)$$

-з кісточок та шкірки томатів

$$Y = 1,77 + 0,017 * X_1 + 0,32 * \lg(X_2) + 0,0095 * X_1 * \lg(X_2) - 0,00012 * X_1^2 \quad (6)$$

Обробка результатів факторного експерименту дозволила визначити оптимальні умови екстрагування, загальні для всіх АО: кількість етилового спирту в суміші розчинників – 70-80%, позитивний вплив тривалості екстрагування без утворення екстремумів на інтервалі 2 – 15 годин.

Розроблена та запропонована методика одержання порівняльних даних ефективності одержаних екстрактів рослин як інгібіторів окиснення жирів.



**Рис.11.** Кінетика ініційованого окиснення соняшникової олії без АО та в присутності 0,2 г/кг АО при температурі дослідження 70 °С та кількості АІБН –  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Екстраговані АО висушуються (до вологості  $\leq 1\%$ ) в щадних умовах (знижений тиск, 40 °С) та додаються до жиру в максимально дозволений для синтетичних АО концентраціях – 0,2 г/кг олії. Встановлюється тривалість періоду індукції жиру без АО та в присутності зазначеної кількості АО волюметричним методом (приклад на рис. 11). Визначається значення антиоксидантної активності АО рослинного походження. Дані порівнюються з АОА синтетичного

АО – бутілгідроксіанізолу (ті ж концентрації у жирі), АО вважається перспективним для використання, якщо його АОА вища за АОА бутілгідроксіанізолу (ВНА).

Результати експериментів з екстрагування АО з рослин українського походження та встановлення їхнього впливу на гальмування окиснення соняшникової олії зведено до табл. 9. Експериментально встановлено, що найбільшим інгібуючим впливом на процес окиснення соняшникової олії характеризуються АО з лушпиння цибулі, трави меліси, спіреї листя та квіти, коріння лопуху, кори калини, коріння, листя і пагонів ожини, картопляних шкірок, кори та листя чорниці.

**Таблиця 9** – Кінетичні характеристики окиснення соняшникової олії в присутності АО з рослин

Найменування джерела антиоксиданту	Період індукції окиснення сон.олії в прис. АО рослин, с	АОА	Найменування джерела антиоксиданту	Період індукції окиснення сон.олії в прис. АО рослин, с	АОА
М'ята перцева	2130 ± 60	1,50	Спірея листя та квіти	3900 ± 80	2,75
Ехінацея квіти	2400 ± 50	1,69	Меліса трава	4140 ± 80	2,91
Календула квіти	2830 ± 40	1,99	Кора калини	3600 ± 70	2,53
Коріння лопуху	3870 ± 70	2,72	Калина листя	2820 ± 60	1,99
Кора дубу	2790 ± 50	1,96	Калина плоди	2460 ± 50	1,73
Кріп	2010 ± 50	1,41	Малина листя	2850 ± 60	2,01
Петрушка	2370 ± 40	1,67	Малина кора	2850 ± 60	2,01
Рукола	2340 ± 40	1,65	Малина плоди	2280 ± 50	1,61
Горобина звичайна	2520 ± 50	1,77	Горобина чорноплідна	2670 ± 40	1,88
Ожина листя	3360 ± 70	2,37	Ожина пагони	3300 ± 70	2,32
Пагони чорниці	3120 ± 80	2,20	Ожина кора	3660 ± 80	2,58
Кропива листя	2520 ± 70	1,77	Ожина плоди	2910 ± 70	2,05
Ромашка лікарс.	2100 ± 40	1,48	Чорниця листя	3060 ± 60	2,15
Розмарин листя	2490 ± 40	1,75	Чорниця плоди	2640 ± 60	1,86
Чебрець трава	3000 ± 60	2,11	Чорниця кора	3180 ± 80	2,24
Картопляні шкірки	3110 ± 40	2,29	Чорна смородина листя	2580 ± 60	1,82
Кісточки та шкірки томатів	2510 ± 40	1,85	Чорна смородина кора	2880 ± 60	2,03
Лушпиння цибулі	4310 ± 50	3,17	Без додавання АО	1360 ± 60	-
			Бутілгідроксіанізол	2400 ± 50	1,69

Експериментально доведена перспективність використання неїстівних частин наступних рослин ягідних культур як джерел ефективних стосовно жирів АО: калина, ожина, малина, чорниця (табл.9). Листя, кора, пагони (АОА є вищими за відповідні плоди) є побічними продуктами виробництва ягід, що майже не використовуються, тобто їхнє використання з метою вилучення АО не тільки дозволить розширити асортимент вітчизняних біоактивних речовин, але й підвищить рентабельність виробництва цих ягід.

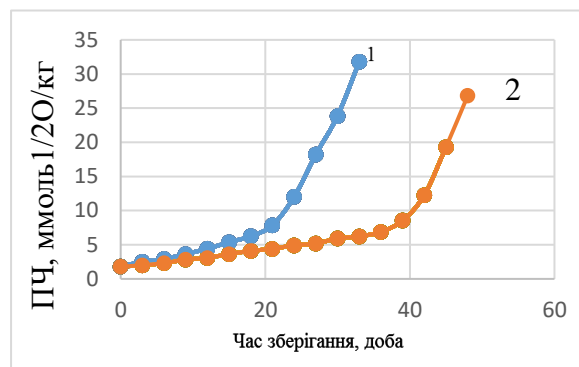
Одержані АО є ліпофобними речовинами, для досягнення їхнього стабільності в жирах розроблений метод, заснований на диспергуванні гідрофільних АО до жирів у

вигляді часток, розмірами не більше 100 нм, для зниження міжфазного натягу також застосовується емульгатор. Працездатність методу доведена шляхом дослідження кінетики окиснення (при температурі 25 °С та доступі кисню повітря) контрольного зразку соняшникової олії та зразку з доданим за розробленим методом АО. Період індукції соняшникової олії склав 21 добу, для соняшникової олії з додаванням АО з кори дубу – 37 діб. Тобто строк зберігання олії збільшився у 1,8 рази (рис. 12).

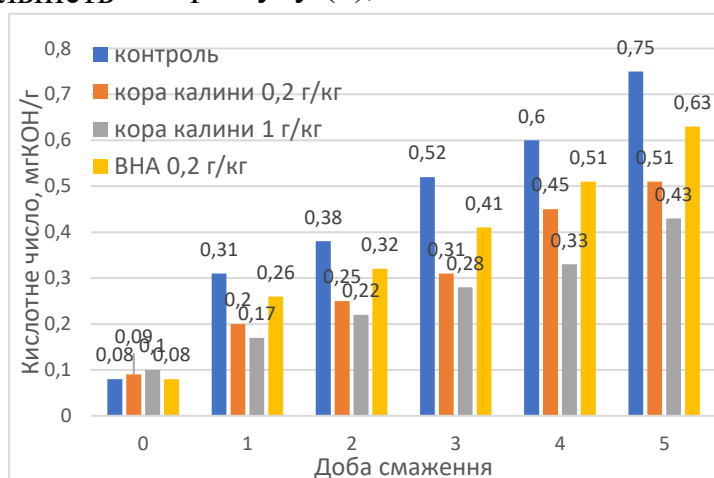
Експериментально доведено доцільність та ефективність застосування рослинних АО для стабілізації окиснювального псування жирів не лише при кімнатних температурах зберігання (рис. 12), а й впродовж жорстких умов їхньої експлуатації. При температурі 90 °С і доступі кисню впродовж 15 годин слідували за зміною пероксидного числа соняшникової олії. Наприкінці окиснення вміст пероксидів у олії, що містила ВНА (0,2 г/кг) був на 27 % меншим, ніж у контролі, у олії, що містила АО з листя чорної смородини (0,2 г/кг) – на 44 % меншим, ніж у контролі, а у олії з АО листя ожини (0,2 г/кг) – на 68 % меншим, ніж у контролі.

Під час смаження у фритюрі соняшникової олії та картопляних чіпсів слідували за зміною кислотних, пероксидних та анізидинових чисел (рис. 13 та 14). Одержаний з кори калини АО виявився помітно більш ефективним за синтетичний ВНА щодо гальмування збільшення всіх зазначених показників якості впродовж 5 діб використання олії.

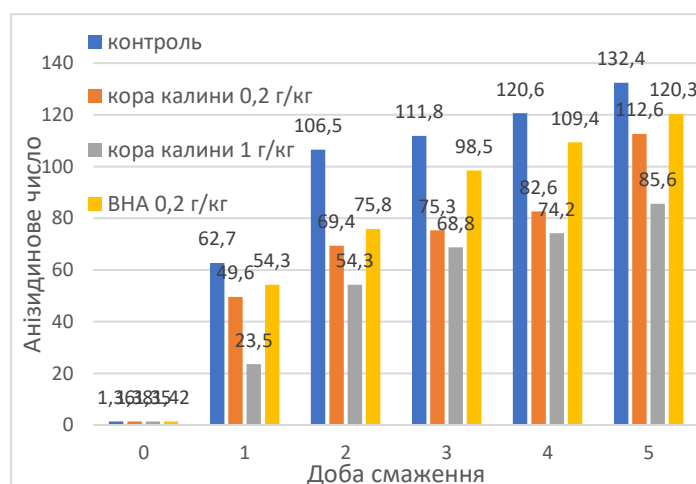
Таким чином доведена доцільність застосування рослинних АО в технологіях жирів: вони не лише є джерелами корисних для організму людини АО, а й виконують свою технологічну функцію ліпше за синтетичний аналог. Експериментально встановлена позитивна кореляція між присутністю харчових



**Рис.12.** Кінетика окиснення за даними ПЧ соняшникової олії без АО (1) та з додаванням 2% АО з кори дубу (2), 25 °С



**Рис. 13.** Кінетика кислотного числа соняшникової олії без/з АО в процесі смаження у фритюрі



**Рис.14** Кінетика АЧ соняшникової олії без/з АО в процесі смаження у фритюрі

кислот в екстрагенті та ефективністю АО. Харчові кислоти не тільки дозволяють вилучати більші кількості біоактивних речовин з рослин, але й призводять до подовження періодів індукції жиру через власні АО здібності. Найбільш ефективно на процес вилучення екстрактивних речовин з кори дубу вплинула лимонна кислота (збільшення на 15-40 %). Однак найбільш ефективно подовжував період індукції соняшникової олії екстракт, одержаний при застосуванні аскорбінової кислоти (з 1320 с до 4680 с). Встановлений синергетичний ефект між аскорбіновою кислотою та комплексом АО лушпиння цибулі, шкірки картоплі та томатів. АOA суміші лушпиння цибулі та аскорбінової кислоти дорівнює 4,90, АOA для сумішей аскорбінової кислоти та шкірки картоплі та томатів дорівнює 4,01 та 3,40 відповідно. Доведено наявність синергетичного ефекту між аскорбіновою кислотою та екстрагованими з шкірки картоплі, лушпиння цибулі, томатної шкірки речовинами, який у численному значенні становить 38,6; 27,3 та 47,7 % відповідно.

Доведена експериментально наявність синергетичних ефектів між АО, вилученими водно-спиртовим екстрагуванням з рослин та токоферолами. В цифровому вигляді ефект синергізму між токоферолами соняшникової олії (звичайний вміст у дезодорованій олії) та екстрактом рослини має такі значення ( $\Delta t$ ), %: з кропивою – 25,8; з корою дубу – 32,0; з м'ятою – 3,2; з календулою – 38,7; з пагонами чорниці – 48,4. Одержані дані синергетичних ефектів між поліфенолами та токоферолами олій також свідчить про доцільність застосування екстрактів рослин як ефективних інгібіторів окиснення олієжирових продуктів.

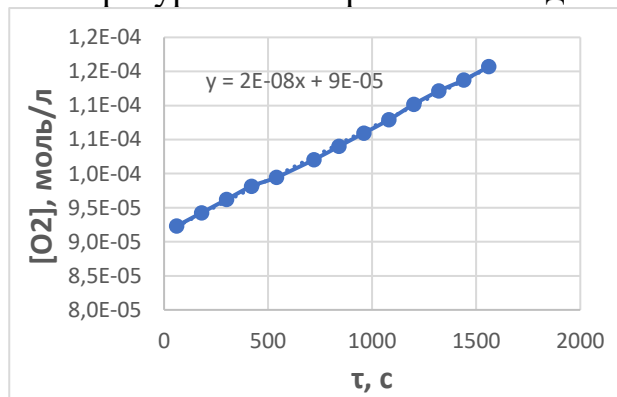
Експериментально доведено, що лужне середовище не впливає позитивно на вихід екстрактивних речовин в процесі водно-спиртового екстрагування рослинної сировини. Одержані екстракти також не подовжують період індукції більше за контроль (екстракт, одержаний простим водно-спиртовим екстрагуванням). Доведений позитивний вплив нвч-опромінення на швидкість екстрагування АО з рослинної сировини та вихід екстрактивних речовин. Під впливом нвч-опромінення швидкість екстрагування АО підвищується у 8 разів, при цьому вихід екстрактивних речовин підвищується у 1,5 рази (для кори дубу). Проводити екстракцію в нвч-полі (частота 2,450 ГГц., потужність 300 Вт) довше 15 хв. недоцільно через те, що кількість екстрактивних речовин збільшується несуттєво.

Вперше визначено, що ферментне екстрагування рослинних АО в поєднанні зі застосуванням натурального емульгатору – суміші фосфоліпідів показало свою ефективність порівняно зі звичайним водно-спиртовим екстрагуванням. В присутності 0,1 % суміші Пектоладу (містить пектиназу) та Целлюладу А (містить целюлазу,  $\beta$ -глюканазу і ксиланазу) та 1 % соняшникового гідратаційного осаду вихід біоактивних речовин з кори калини збільшився на 186 %, з коріння лопуху – на 144 % (порівняно з контролем – звичайним водно-спиртовим екстрагуванням). Присутність фосфоліпідів також позитивно впливає на ефективність екстрагування – у відсутності соняшникового гідратаційного осаду з коріння лопуху вилучилось лише на 130 % більше екстрактивних речовин. Одночасно спостерігалась різниця в антиоксидантній активності екстрактів, одержаних за традиційною методикою і шляхом ферментативного екстрагування: 0,2 мг/кг олії кори калини (звичайне екстрагування) подовжило період індукції соняшникової олії у 2,51 рази, 0,2 мг/кг олії кори калини (ферментне екстрагування) – у 2,82 рази. Для екстрактів коріння лопуху

ці значення становлять 2,64 та 2,88 рази відповідно. Всі ці результати помітно вищі за ефективність інгібування окиснення соняшникової олії ВНА. Його присутність в тій же кількості (0,2 мг/кг) подовжила період індукції олії у 1,69 разів.

**Сьомий розділ.** «Дослідження окисного псування рослинних жирів». Окиснення харчових жирів є основною причиною втрати їхньої якості. Превентивний метод попередження окиснення жирів (шляхом введення антиоксидантів) був розглянутий в розділі 6, однак не в повній мірі вирішено питання, як знизити ризики застосування жирів, які вже накопичили великі кількості продуктів окиснення. Тому доцільним стало розробити та дослідити методи виведення продуктів окиснення зі складу жирів. Також важливим з точки зору якості та безпеки жирів є питання наявності кореляції між вмістом продуктів окиснення та утворенням під час дезодорування інших токсичних компонентів жирів - ефірів MCPD та гліцидолу.

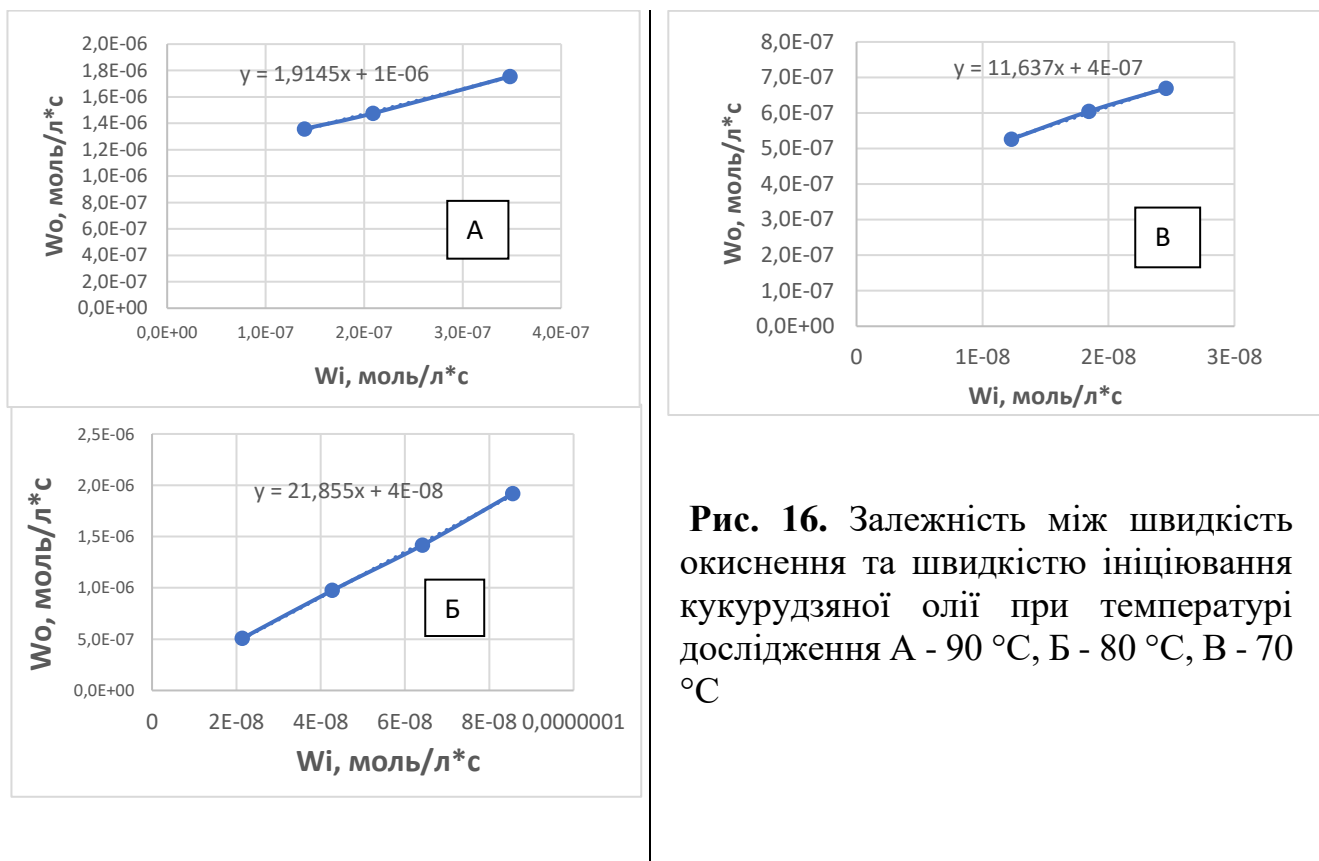
Однією з важливих проблем випуску якісної жирової продукції є визначення її строків зберігання. Існуючі методи визначення строку зберігання жирів потребують значного часу (в залежності від виду жиру тижні або місяці), є трудомісткими та не враховують всі фактори окиснення. Інструментальні методи, в яких, здебільшого, усунуто ці недоліки, є коштовними (прилади закордонних фірм). Необхідне дослідження, результати якого пов'яжуть вплив вмісту ініціаторів окиснення, інгібіторів окиснення та складу жирів на строк зберігання жиру. Таке дослідження можливо здійснити волюметричним методом визначення кінетики окиснення жиру. Важливою вимогою до нового способу визначення строків зберігання рослинних жирів є його висока швидкість. Тобто дослідження слід проводити при підвищених температурах та екстраполювати дані на звичайні температури зберігання.



**Рис.15.** Кінетика окиснення зразку кукурудзяної олії при температурі 80 °C та кількості АІБН  $4 \cdot 10^{-3}$

На першому етапі досліджень волюметричним методом одержуємо 3-5 залежностей кількості поглиненого кисню від часу окиснення (приклад на рис.15) при одній температурі дослідження. Одержані графіки відрізняються кількістю ініціатору окиснення – 2,2-азо-біс-ізо-бутіронітрилу (АІБН), таким чином ми задаємося параметром швидкості ініціювання. За даними цих графіків визначаємо швидкість окиснення шляхом встановлення тангенсу куту нахилу до осі x ( $W_0=9 \cdot 10^{-5}$  моль/л•с для прикладу на рис.15). Одержані залежності між швидкістю

окиснення та швидкістю ініціювання для кожної температури дослідження зображені на рис. 16. Відрізок, який відсікає одержана пряма (рис.16) на вертикальній осі є значенням швидкості самоініціювання олії при даній температурі. Одержані швидкості самоініціювання за різних температур дослідження відкладені у координатах Арреніуса  $\ln W_0 - 1/T$  (рис.17), експериментальні точки утворили пряму, що доводить вірність та точність досліджень, а також те, що дані по значенням самоініціювання при різних температурах підпорядковуються залежності Арреніуса. При екстраполяції прямої швидкості самоініціювання на більш низькі температури можна одержувати значення швидкості самоініціювання за необхідної температури,



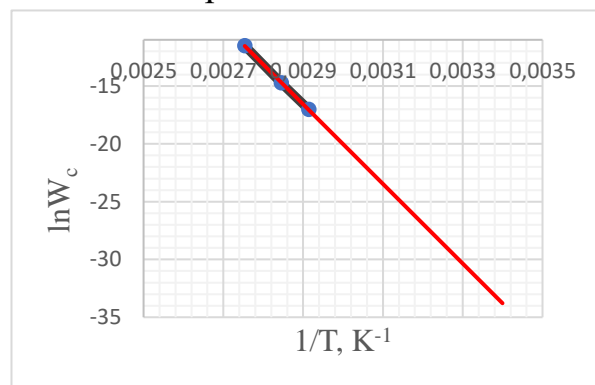
**Рис. 16.** Залежність між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання кукурудзяної олії при температурі дослідження А - 90 °С, Б - 80 °С, В - 70 °С

а за допомогою цієї величини визначати термін зберігання досліджуваного зразку при будь-яких (в тому числі і невідомих) температурах. За рис.17 проводили екстраполяцію на 20 °С, значення періоду індукції за розробленим методом становило 31 добу (період індукції визначали по одержаним експериментальним даним за відомою формулою (7)).

$$\tau = \frac{f \cdot n \cdot [\text{InH}]}{V_i} \quad (7)$$

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.

Для перевірки результатів досліджень встановлювали період індукції кукурудзяної олії при температурі 20 °С традиційним методом – за зміною значень пероксидних чисел. Період індукції становив 33 доби (рис. 18), що практично збігається з результатом, одержаним за розробленим швидким методом. З урахуванням того, що при визначенні періоду індукції в нативних умовах встановлювався вміст лише пероксидних сполук, без вмісту вторинних продуктів окиснення, одержаний період індукції має підвищене значення. Таким чином підтверджується точність розробленого швидкого методу встановлення строку зберігання рослинних жирів. За описаною методикою досліджені також зразки олій



**Рис.17.** Залежність між швидкістю самоініціювання кукурудзяної олії та температурою в координатах Арреніуса



**Рис.18.** Швидкість накопичення гідропероксидів зразком кукурудз. олії (20 °C, доступ кисню)

інших жирнокислотних типів та одержані залежності між шкідкістю самоініціювання та температурою. Значення строків зберігання, розрахованих екстраполяцією на задану температуру прямих у координатах Арреніуса становили: лляна олія – 17 діб, соняшникова олія – 22 доби, соєва олія – 39 діб. Одержали наступні періоди індукції (за зміною ПЧ): лляна олія при 24 °C – 19 діб, соняшникова олія при 24 °C – 24 доби, соєва олія при 20 °C – 42 доби.

Первинні продукти окиснення жирів (гідропероксида) та вторинні (альдегіди, кетони, спирти, оксікислоти, епоксиди) здатні вступати в різні хімічні реакції, завдяки чому їх можна перетворити на сполуки інших типів та вивести зі складу жирів. Звісно ці процеси не повинні негативно впливати на якість жирів, тому як реагенти слід використовувати лише речовини, дозволені для використання в харчовій промисловості. В результаті експериментальних досліджень розроблена низка методів вилучення продуктів окиснення з жирів.

Експериментально доведено, що продукти окиснення жирів можуть бути виведені зі складу жирів за рахунок обробки водними розчинами цукрів. В результаті обробки цукрозою ПЧ соняшникової та кокосової олії знизилось вдвічі, АЧ втричі. Водний розчин суміші цукрози та фруктози (вода:цукор:фруктоза як 2:1:1) є ще більш ефективним. Під його впливом ПЧ кокосової олії зменшилось з 3,8 до 0,2 ммоль 1/2 O/kg, АЧ знизилось на 91 %, ТОТОХ зменшився на 90 %; ПЧ соняшникової олії зменшилось з 2,4 до 0,18 ммоль 1/2 O/kg, АЧ знизилось на 74 %, ТОТОХ зменшився на 87 %. Згіркнений запах та смак в оброблених зразках рослинних жирів зникає.

Застосування амонію вуглекислого також є ефективним методом виведення продуктів окиснення з жирів. ПЧ окисненої олії під впливом 1% амонію вуглекислого знизилось майже вдвічі (з 84,2 до 42,4 ммоль 1/2 O/kg), зростання АЧ не спостерігалось, що свідчить про взаємодію альдегідів з аміаком, який вивільняється з амонію вуглекислого. Значення ТОТОХ олії знизилось з 170,5 до 86,9. З огляду на безпечність та доступність амонію вуглекислого такий метод покращення окисного стану жирів слід рекомендувати для застосування у промисловості.



**Рис.19.** Показники окиснення соняшникової олії до та після обробки сечовиною

Доведена ефективність щодо виведення зі складу окиснених жирів пероксидів та епоксидних з'єднань під впливом сечовини (1 % водного розчину) в присутності сірчаної кислоти: ПЧ зменшилось на 97 % (рис.19), АЧ зросло на 20%. Вміст епоксидних сполук зменшився на 92 %.

Експериментально доведено високу ефективність щодо

зниження вмісту продуктів окиснення в рослинних жирах етилового спирту та сірчаної кислоти як каталізатору. За визначеної оптимальної температури реакції 70 °С через 20 хв. реакції ПЧ олії знизилось на 99 % (з 78 до 0,1 ммоль  $\frac{1}{2}$ O/кг). АЧ в умовах відсутності кисню в реакційній суміші збільшилось з 2,12 до 4,15 (руйнування гідропероксидів відбувається з утворенням в тому числі альдегідів). Число ТОТОХ змінилось з 158,12 до 4,35, тобто зменшилось на 97 %. Також відбувається повне відновлення смаку та запаху соняшникової олії: смак та запах згіркненої олії повністю зникає.

Обробка жирів гліцерином менше за етанол впливає на виведення гідропероксидів та альдегідів. В присутності кислотного каталізатору та 0,1 % гліцерину по відношенню до олії, відбувається 51 %-ве зменшення ПЧ (з 19,5 до 9,5 ммоль  $\frac{1}{2}$ O/кг) та 37 %-ве зменшення АЧ (з 5,6 до 3,5).

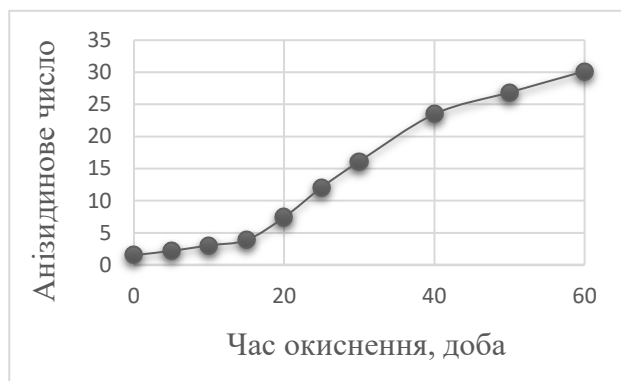
Важливою вадою харчових олій є утворення відчуття згіркнення. Такі жири не вживаються в їжу. Первинні продукти окиснення – гідроперокси не сприяють зміні смаку та запаху олій в процесі окиснення, однак продукти їхнього перетворення – альдегіди, кетони, спити, оксикислоти, епоксидні сполуки тощо володіють певним власним смаком та ароматом. Особливо низькими порогами сприйняття характеризуються альдегіди. Зміна органолептики жирів досить добре досліджена при підвищених температурах окиснення і дуже слабо при наближених до кімнатної. Однак харчові жири зберігаються саме при таких температурах. З точки зору забезпечення якості та безпеки рослинних жирів у процесі зберігання ми шукали кореляцію між кінетикою накопичення гідропероксидів (за даними ПЧ) та альдегідів (за даними АЧ) з появою відчуття згіркнення. Відчуття згіркнення формують низькомолекулярні альдегіди, а АЧ встановлює вміст середньо- та високомолекулярних альдегідів, тому пошук кореляції між даними АЧ та зміною органолептики стає цікавою задачею. Результати досліджень наведено у табл.10.

Вміст гідропероксидів в умовах низькотемпературного окиснення (28 °С) не впливає на утворення відчуття згіркнення – навіть при високих пероксидних числах досліджених олій (соєва – 70, ріпакова – 40 ммоль  $\frac{1}{2}$  O/кг тощо, табл.10), такі високі значення ПЧ є досить рідким станом для олій, однак вони не змінювали своїх органолептичних характеристик. А лляна олія при невисоких значеннях ПЧ (17 ммоль  $\frac{1}{2}$ O/кг) вже суттєво змінила органолептичні характеристики – відчуття згіркнення було інтенсивним.

**Таблиця 10** – Зв'язок між значенням пероксидного, анізидинового чисел та погіршенням органолептичних характеристик олій за температури 28 °С

Олія	Перші прояви згіркнення			Суттєві зміни смаку та запаху		
	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	АЧ	Час зберіган ня, доба	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	АЧ	Час зберігання, доба
Соняшникова	78	8,9	80	161	21,4	120
Соєва	79	10,6	150	-	-	-
Ріпакова	45	7,4	20	120	26,9	50
Кукурудзяна	65	8,5	110	90	14,5	150
Лляна	18	6,5	7	59	24,2	20

Згірнення відбувається після виходу з періоду індукції за даними кінетики анізидинових чисел (для всіх досліджених олій). Так, ріпакова олія за даними рис.20



**Рис.20.** Кінетика окиснення ріпакової олії за зміною АЧ (кисень повітря, 28 °С)

мала період індукції за АЧ 18 діб. Перші прояви згірнення були помічені при АЧ = 7,4 через 20 діб окиснення. Періоди індукції за АЧ інших олій були наступними: соняшникова – 70 діб (перші прояви згірнення – 80 діб), лляна – 6 діб (7 діб - згірнення), кукурудзяна – 98 діб (110 діб - згірнення), соєва – 120 діб (150 діб - перші прояви згірнення). Таким чином експериментально доведено, що користуючись кінетикою зміни показника анізидинове число можна прогнозувати момент згірнення олій.

Для визначення можливого впливу продуктів окиснення жирів на утворення MCPDE та GE проведено окиснення соняшникової рафінованої олії (накопичення в одному зразку різних кількостей продуктів окиснення, табл. 11) з подальшим дезодоруванням зразків олії та визначення вмісту 3-MCPDE та GE. Доведено, що вміст гідропероксидів та альдегідів має позитивну кореляцію зі вмістом 3-MCPDE в дезодорованій соняшниковій олії: при послідовному зростанні ПЧ від 1,06 ммоль  $\frac{1}{2}$  O/кг та АЧ від 0,55 у зразках окисненої олії до ПЧ 9,88 і АЧ 10,38 вміст 3-MCPDE збільшувався також послідовно з 560 до 1290 мкг/кг. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення та кількістю ефірів гліцидолу (табл.11). Тобто експериментально доведено, що одним з шляхів зниження вмісту 3-MCPDE в дезодорованих оліях є зниження вмісту продуктів окиснення в оліях перед проведенням дезодорування.

**Таблиця 11** – Вплив кількості продуктів окиснення в соняшниковій олії на вміст 3-MCPDE і GE в олії після її дезодорування

Зразок соняшникової олії	ПЧ олії до дезодорування, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	АЧ олії до дезодорування	КЧ, мг КОН/г	Вміст 3-MCPDE, мкг/кг	Вміст GE, мкг/кг
Дезодорована (0 годин окиснення)	1.06 ± 0.07	0.55 ± 0.21	0,32 ± 0,007	560 ± 17	440 ± 20
Окиснена (2 години) і де-зодорована	2.11 ± 0.09	1.89 ± 0.30	0.33 ± 0,007	750 ± 17	270 ± 20
Окиснена (2 години) і дезодорована	4.35 ± 0.12	5.10 ± 0.15	0.36 ± 0,009	1230 ± 17	270 ± 20
Окиснена (2 години) і дезодорована	9,88 ± 0.11	10.38 ± 0.19	0.39 ± 0,008	1290 ± 17	390 ± 20

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі для вирішення проблеми одержання олієжирової продукції підвищеної якості та безпеки за умов використання ресурсоощадних технологій розроблено наукові основи, технічні рішення і оптимізовані технологічні

режими технологій переробляння та захисту від окисного псування рослинних жирів. Ключовими технологічними рішеннями є низькотемпературне дезодорування, нові технології гідратування, оброблення соняшникових фосфатидних концентратів та дезодораційних дистилатів, одержання та використання натуральних антиоксидантів на базі рослин, вилучення продуктів окиснення та захист жирів від утворення ефірів 3-хлор-1,2-пропандіолу та гліцидолу.

1. Підтверджено висунуту концепцію можливості низькотемпературного дезодорування жирів як результату хімічних перетворень їхніх основних одоруючих компонентів, на основі одержаних експериментальних даних розроблено принципово нову технологію дезодорування рослинних жирів, яка здійснюється при температурах менших за 140 °С в умовах неглибокого вакууму.

2. Експериментально підтверджено, що проведення низькотемпературного дезодорування поліпшує показники якості та безпеки жирів: суттєво зменшується вміст продуктів окиснення, не утворюються ефіри 3-MCPD та гліцидолу.

3. Розроблено низку методів гідратування, які характеризуються низькими ефективними концентраціями запропонованих безпечних гідратаційних агентів ( $\leq 0,1$  % по відношенню до олії), які дозволяють одержати гідратовану соняшкову олію з вмістом фосфоліпідів менше 0,05 % в перерахунку на стереоолелецитин. Досліджені гідратаційні агенти з урахуванням кількості їх введення за ефективністю розташовано в ряд (по зниженню ефективності): ацетат кальцію > суміш лимонної та бурштинової кислот (1:1) > хлорид амонію > суміш хлориду натрію та лимонної кислоти (1:2) > сульфат амонію > суміш лимонної та аскорбінової кислот (1:1) > бурштинова кислота > суміш лимонної та молочної кислот (1:1) > борошно пшеничне > аскорбінова кислота > борошно горохове. Сформульована концепція керування якістю фосфатидного концентрату на стадії гідратування: використання як гідратаційних агентів розчинів солей призводить до зниження в'язкості фосфатидного концентрату, що зменшує негативний вплив сушіння на його якісні характеристики, а також є попередженням пластифікування фосфатидного концентрату в процесі зберігання.

4. Розроблена низка методів валоризації процесу очищення рослинних жирів. Доведена можливість дезодорування соняшникового фосфатидного концентрату, визначено ряд розріджувачів, здатних ефективно знижувати його в'язкість. Обґрунтовано два простих способи одержання концентратів токоферолів з соняшникового дезодораційного дистилату, досліджено їх товарні характеристики та антиоксидантну активність.

5. Проведено системне оцінювання потенціалу поширених на території України рослин як сировини для одержання антиоксидантів. Створена методика порівняльної оцінки здатності антиоксидантів інгібувати процес окиснення жирів, за результатами використання якої досліджені джерела антиоксидантів слід розташувати в ряд: меліса трава > спірея трава > коріння лопуху > кора ожини > кора калини > ожина листя > ожина пагони > чорниця кора > пагони чорниці > чебрець трава > кора малини > листя чорниці > малина листя > листя калини > нагідки квіти > кора дубу > горобина чорноплідна > плоди чорниці > листя чорної смородини > кропива листя > горобина звичайна > розмарин листя > ехінацея квіти > петрушка > рукола > плоди калини > плоди малини > плоди чорної смородини > м'ята перцева > ромашка лікарська > кріп.

6. Визначені ефективні умови вилучення антиоксидантів з рослинної сировини, до яких слід віднести: застосування водно-етанольних розчинів зі вмістом етанолу 70-80 %; застосування у сукупності з ними харчових кислот (аскорбінової, лимонної); використання для екстрагування НВЧ-поля; застосування водно-етанольного екстрагування у поєднанні з гідролітичними ферментами та фосфоліпідами. Проведений порівняльний аналіз, який довів доцільність застосування рослинних антиоксидантів в технологіях жирів: доведена більша за синтетичний антиоксидант (бутилгідроксіанізол, ВНА) ефективність рослинних антиоксидантів за різних умов окиснення: під час смаження жиру у фритюрі (180 °С) КЧ в присутності АО з кори калини є на 23 % меншим за КЧ жиру з ВНА через 5 діб смаження (0,2 мг/кг обох АО), в ході окиснення жиру при температурі 90 °С ПЧ олії через 15 годин смаження в присутності АО з листя ожини є на 130 % меншим порівняно з ПЧ олії з ВНА, а також в процесі низькотемпературного окиснення.

7. Експериментально доведена наявність прямої кореляції між вмістом продуктів окиснення, кислотних груп в соняшниковій олії та кількістю 3-МСПДЕ в дезодорованій соняшниковій олії. Експериментально встановлено, що завдяки розробленій технології низькотемпературного дезодорування вміст ефірів 3-МСПД та гліцидолу в соняшниковій олії є меншим за межу виявлення. На основі експериментальних досліджень сформульована концепція захисту рослинних жирів від високих концентрацій 3-МСПД-ефірів та гліцидолових ефірів, яка включає зменшення кислотних груп в жирах перед проведенням дезодорування, зниження вмісту продуктів окиснення в жирах, а також суттєве зниження температури дезодорування.

8. Створена та підтверджена теоретична база можливості суттєвого покращення окисного стану жирів за рахунок хімічних перетворень основних продуктів окиснення жирів з наступним їх відведенням. Доведена ефективність наступних реагентів: етиловий спирт або сечовина в присутності кислотного каталізатору, розчини цукрози та фруктози, амоній вуглекислий, метабісульфіт натрію.

9. Створений швидкий метод визначення строків зберігання рослинних жирів, здатний передбачати ці терміни у широкому діапазоні температур зберігання. Доведена достовірність результатів методу. Розглянуто передумови утворення відчуття згіркнення рослинних жирів. Показано, що, користуючись кінетикою зміни показника анізидинове число можна прогнозувати момент згіркнення олій: відчуття згіркнення формується безпосередньо після виходу з періоду індукції за даними анізидинових чисел.

10. Сформульована концепція захисту жирів від окисного псування, яка включає наступні елементи: зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах за одним з розроблених методів; використання додаткових натуральних антиоксидантів для захисту жирів у процесі високотемпературного використання; швидке визначення строків зберігання жирів.

## **СПИСОК РОБІТ ЗДОБУВАЧА, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

*Статті в наукових фахових виданнях категорії А, що включені до наукометричних баз Scopus i Web of Science Core Collection.*

1. Demydova A., Gladkyj F., Aksonova O., Molchenko S. A study of the influence of

calcium acetate on the process of sunflower oil degumming. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(2). P. 301-311. **(Scopus)**

*Здобувачем досліджений новий метод гідратування соняшникової олії.*

2. Demydova A., Levchuk I., Aksonova O., Molchenko S., Demidov I. Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. №. 4. P. 50-57. **(Scopus)**

*Здобувачем досліджені методи гідратування та їх вплив на показники якості та безпеки рослинних жирів.*

3. Демидова А.О., Гладкий Ф.Ф., Березка Т.О. Сучасні способи гідратування рослинних олій: аналітичний огляд. *Innov Biosyst Bioeng*. 2021. № 5(2). P. 105–116. **(Scopus)**

*Здобувачем проведений аналітичний огляд технологій гідратування та визначено перспективні напрями їхнього розвитку.*

4. Demydova A., Aksonova O., Molchenko S., Hladkyi F. Research on a new approach to low-temperature deodorization and its effect on oxidative deterioration of fish oil. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(4). P. 639-649. **(Scopus)**

*Здобувачем запропонований та досліджений метод низькотемпературного дезодорування риб'ячого жиру.*

5. Demydova A., Levchuk I., Yevlash V., Aksonova O., Foshchan A. Impact of Oxidation Products and Other Precursors on the Content of 3-MCPD and Glycidol Esters in Deodorized Sunflower Oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(1), P. 50-57. **(Web of Science)**

*Здобувачем визначена кореляція між вмістом продуктів окиснення, кислотних груп та утворенням ефірів 3-MCPD та гліцидолу в соняшниковій олії.*

6. Demydova A., Nosenko T., Bahmach V., Shemanska E., Molchenko S. Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2021. № 10(3). P. 552-563. **(Web of Science)**

*Здобувачем досліджено процеси екстрагування рослинних антиоксидантів, введення їх в рослинні жири та впливу на гальмування окиснення жирів.*

7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O., Kameneva, N. Antioxidant activity of plants extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(3). P. 55-64. **(Web of Science)**

*Здобувачем одержані дані щодо впливу низки одержаних рослинних антиоксидантів на гальмування окиснення соняшникової олії.*

8. Demydova A., Yevlash V., Aksonova O., Priss O. Study of ways to reduce the viscosity of sunflower lecithin. *Food science and technology*. 2023. № 17(1). P. 4-11. **(Web of Science)**

*Здобувачем розглянутий вплив антиоксидантів рослинного походження на гальмування процесу окиснення жирів.*

9. Demydova A., Molchenko S., Berezka T., Piven O., Chumak O., Aksonova O. Obtaining antioxidants from food industry waste and their use in fats. *Food science and technology*. 2023. № 17(2). P. 32-40. **(Web of Science)**

*Здобувачем розглянутий вплив деяких розріджувачів на зменшення в'язкості*

соняшникових лецитинів.

Статті в наукових фахових виданнях категорії Б.

10. Демидова А.О., Демидов І.М., Півень О.М. Показники окисненості жирів. Проблеми і рішення. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2011. № 21. С.164-169.

*Здобувачем викладено ряд проблем визначення показників окиснення олій.*

11. Demydova A., Aksenova O., Demidov I. Determination of the sunflower oil storage period by the accelerated method. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2015. № 1. С. 387–392.

*Здобувачем запропонований та досліджений метод швидкого визначення строку збереження соняшnikової олії.*

12. Демидова А.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2015. № 44. С. 15–19.

13. Демидова А.О., Шульга Є.М., Шеманська Є.І. Дослідження характеристик та окиснювальної стабільності рижієвої олії з наступним купажуванням. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2016. № 19. С. 70 -75.

*Здобувачем досліджено кінетику окиснення рижієвої олії.*

14. Демидова А.О., Аксенова О.Ф., Кіндрашина А.С., Березка Т.О. Встановлення характеру спільного антиоксидантного впливу токоферолів та флавоноїдів на процес окиснення олій. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2016. № 2. С. 387–393.

*Здобувачем доведено наявність ефекту синергізму між токоферолами і антиоксидантами рослинного походження.*

15. Demydova A., Nosenko T., Shemanska E., Molchenko S. Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science*. 2019. № 7(2). P. 198–207.

*Здобувачем запропонований та досліджений метод вилучення концентрату токоферолів з соняшnikового дезодораційного дистиляту.*

16. Демидова А.О., Касьяненко Л.М., Демидов І.М., Мольченко С.М. Використання епоксидованої соняшnikової олії для одержання біомастильних матеріалів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2020. № 6(1360). С. 61–65.

*Здобувачем розглянуті особливості окиснення та гальмування окиснення рослинних жирів.*

17. Demydova A., Piven O., Aksonova O. Degumming of sunflower oil with degumming agents based on flour. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2020. № 2(32). С. 173-183.

*Здобувачем запропоновано нові методи гідратування рослинних жирів.*

18. Демидова А.О., Мольченко С.М., Левчук І.В., Носенко Т.Т. Вміст МСРД-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(1). С. 135–150.

*Здобувачем зібрано та проаналізовано дані щодо вмісту ефірів МСРD і гліцидолу в різних жирах.*

19. Демидова А.О., Носенко Т.Т., Левчук І.В. Вплив окремих стадій рафінування на вміст МСРD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованих оліях і методи його зменшення. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 23(3). С. 122-134.

*Здобувачем розглянуто проблематики утворення ефірів МСРD і гліцидолу в рослинних жирах, а також методи зменшення їхнього вмісту.*

20. Демидова А.О. Гладкий Ф.Ф., Шеманська Є.І. можливості дезодорування соняшникового лецитину. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(4). С. 199–208.

*Здобувачем досліджено дезодорування соняшникового лецитину.*

21. Демидова А.О. Дослідження зв'язку між кінетикою окиснення та погіршенням сенсорних характеристик рослинних олій. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2021. № 4(112). С. 89-99.

22. Демидова А.О., Носенко Т.Т. Дослідження антиоксидантної активності рослинної сировини із ягідних культур. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2022. № 28(1). С. 175–186.

*Здобувачем досліджено антиоксидантну активність одержаних з рослин ягідних культур антиоксидантів.*

23. Демидова А.О., Шеманська Є.В., Носенко Т.Т. Дослідження ефективності ферментативного екстрагування рослинних антиоксидантів. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2023. № 29(4). С. 137-147.

*Здобувачем досліджені особливості вилучення антиоксидантів з рослинної сировини та їх вплив на гальмування окиснення жирів.*

Охоронні документи.

24. Демидова А.О. Пат. 142238, МПК (2020.01) С11В3/00. Спосіб одержання гідратованої рослинної олії та фосфатидного концентрату зниженої в'язкості; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911230 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10

25. Демидова А.О. Чернобаєв Д.С. Пат. 142239 МПК (2020.01) С07D311/72. Спосіб одержання концентрату токоферолів з соняшникового дезодораційного дистилату; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911220 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.

*Здобувачем розроблений метод одержання концентрату токоферолів.*

Наукові праці за матеріалами конференцій.

26. Демидова А.О., Демидов І.М., Калішевська Н.В. Вплив різноманітного жирно-кислотного складу олій на період індукції при їх окисненні. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей». – К.: НУХТ, 2012. – С. 87.

*Здобувачем досліджено швидкість окиснення жирів різного жирнокислотного типу.*

27. Демидова А.О., Демидов І.М., Сіротенко Д.О. Способи прогнозування строків зберігання харчових продуктів. Матеріали ХХІІІ Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я

освіта MicroCAD 2015р».–Харків: НТУ «ХП», 2015.– С. 238.

*Здобувачем розглянуто існуючі способи визначення строків зберігання жирів.*

28. Демидова А.О., Кіндрашина А.С. Дослідження вибіркового інгібуючого впливу токоферолу. Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції «Масложирова отрасль: технологии и рынок». 2016. Київ.– С. 42.

*Здобувачем розглянуто особливості впливу токоферолу на окиснення жирів.*

29. Демидова А.О., Кириченко Д.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. Матеріали ХХІV Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2016р».–Харків: НТУ «ХП», 2016.– С. 261.

*Здобувачем запропонований метод визначення строків збереження жирів.*

30. Демидова А.О., Шалімов П.І. Розробка методу визначення вмісту карбонільних сполук в жирах та оліях. Матеріали ХХV Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2017р».–Харків: НТУ «ХП», 2017. Ч. II. С. 296.

*Здобувачем запропонований метод визначення вмісту карбонільних сполук в жирах*

31. Демидова А.О., Давидкін Р.О., Демидов І.М. Видалення кисневмісних сполук з рослинних олій на стадії рафінації. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції».– К.: НУХТ, 2018. – С. 257-259.

*Здобувачем розроблено методи видалення висневмісних сполук з жирів.*

32. Демидова А.О., Безкровна К.В. Розробка способів регенерації фритюрних жирів. Матеріали семінару «Актуальні аспекти розвитку харчових технологій, торгівлі, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу». –Х.: Харківський торговельно-економічний інститут Київського Національного Торговельно-економічного університету, 2018. – С. 12.

*Здобувачем досліджено особливості окиснення рослинних жирів.*

33. Демидова А.О., Сорочук М.С. Розробка технології низькотемпературної дезодорації рослинних олій. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції».– К.: НУХТ, 2018. - С. 252-254.

*Здобувачем запропонований метод низькотемпературного дезодорування.*

34. Демидова А.О., Сорочук М.С. Дослідження умов проведення низькотемпературного дезодорування. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2019. – С. 409–410.

*Здобувачем запропонований та досліджений метод низькотемпературного дезодорування жирів.*

35. Демидова А.О., Шеманська Є.І., Андросова М.М. Утворення 2,3-МСПД-ефірів і ефірів гліцидолу в рослинних оліях. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2019. – С. 410–412.

*Здобувачем розглянуто передумови утворення ефірів МСПД, гліцидолу в жирах*

36. Демидова А.О. Ефективні технології гідратування. Матеріали III Міжнародної конференції «Сучасні технології соєвої індустрії».–Київ: «Експерт

Агро», 2019. – С. 20-23.

37. Демидова А.О. Від фосфатидного концентрату до лецитину. Особливості технологій. Матеріали III Міжнародної конференції «Сучасні технології соєвої індустрії». – Київ: «Експерт Агро», 2019. – С. 42–45.

38. Демидова А.О. Черняк А.С., Березка Т.О. Встановлення особливостей зв'язку між продуктами окиснення та органолептичними характеристиками жирів в процесі їх зберігання. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р». – Харків: НТУ «ХП», 2021. Ч. II. – С. 135.

*Здобувачем розглянуто причини зміни органолептики жирів.*

39. Демидова А.О., Мисяк Я.Р. Дослідження попередників утворення MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р». – Харків: НТУ «ХП», 2021. Ч. II. – С. 135.

*Здобувачем розглянуто причини утворення ефірів MCPD, гліцидолу в жирах.*

40. Демидова А.О., Шеманська Є.І. Хімічне дезодорування рослинних олій. Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2022. С. 331-333.

*Здобувачем досліджений вплив низькотемпературного дезодорування на показники якості рослинних жирів.*

## АНОТАЦІЯ

**Демидова А.О. Науково-практичні основи раціональної технології очищення і захисту від псування рослинних жирів.** На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.18.06 – Технології жирів, ефірних масел та парфумерно-косметичних продуктів. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». Харків, 2024. Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблеми одержання олієжирової продукції підвищеної якості та безпеки, за умов використання ресурсощадних технологій, розроблено наукові основи, технічні рішення і оптимізовані технологічні режими технологій переробляння та захисту від окисного псування рослинних жирів.

Розроблено технологію низькотемпературного дезодорування, впровадження якої у промисловість дає можливість, з одного боку, суттєвої економії енергоресурсів, спрощення апаратурного устаткування, а з іншого – покращення показників якості та безпеки рафінованих рослинних жирів. В результаті проведення низькотемпературного дезодорування не відбувається утворення в жирі токсичних компонентів жирів – ефірів 3-хлор-1,2-пропандіолу та гліцидолу, суттєво знижується вміст продуктів окиснення тощо. В дисертації запропоновано низку високоефективних, безпечних гідратаційних агентів, які дають змогу при невеликих їх кількостях одержувати гідратовану олію з низьким остаточним вмістом фосфоліпідів. Розроблено методи зниження в'язкості та дезодорування соняшникових лецитинів, тобто вирішено їхні основні технологічні недоліки. Інший побічний продукт переробляння жирів – деодистилят був використаний з метою

валоризації харчових відходів для одержання концентратів токоферолів, розроблено два відповідних методи. Проведений системний пошук ефективних антиоксидантів серед доступних рослин українського походження. Запропоновано методи підвищення виходу антиоксидантів під час водно-спиртового екстрагування, розроблена методика порівняльного визначення антиоксидантної активності одержаних продуктів відносно гальмування швидкості окиснення жирів. Визначено ряд харчових речовин, здатних взаємодіяти з первинними і вторинними продуктами окиснення з можливістю їхнього подальшого виведення. Проведено апробацію результатів дослідження у виробничих умовах.

**Ключові слова:** рослинний жир, соняшникова олія, дезодорування, гідратування, сенсорні характеристики, окиснення, антиоксидант, період індукції, продукти окиснення, лецитин, деодистилят.

## SUMMARY

**Demydova A.O. Scientific and practical foundations of rational technology for purification and protection against oxidative spoilage of vegetable fats.** As a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.18.06 – Technologies of fats, essential oils and perfumery and cosmetic products. National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2024.

The dissertation is devoted to solving the problem of obtaining oil and fat production of high quality and safety, using resource-saving technologies, scientific bases, technical solutions and optimized technological regimes of processing technologies and protection against oxidative damage of vegetable fats are developed.

The scientific and technical problem of obtaining vegetable fats with improved quality and safety indicators is to confirm the concept set out by the applicant - the need to reduce high-temperature and other loads on fats during their refining, as well as a more attentive attitude to the influence of oxidation products on the quality and safety of fats.

The highest temperature stage of fat purification is deodorization. Its implementation is associated with the formation of toxic substances - esters of MCPD and glycidol, products of deep oxidation and polymerization of lipids and trans fatty acids. All these toxic substances arise under the influence of high deodorization temperatures, so the only solution to significantly improve the quality and safety of deodorized fats is to significantly reduce the deodorization temperature. The work proposed, investigated and introduced a fundamentally new approach to the deodorization of fats, based on the possibility of chemical transformations of their main odorant components. The technology is low-temperature ( $\leq 140$  °C), which not only makes it possible to obtain higher-quality refined fats, but also leads to significant savings in energy resources and simplification of hardware.

The possibility of actively controlling the taste and smell of fats characterized by high amounts of flavoring substances has been proven; the result is a complete change in the organoleptic characteristics of fats such as soybean, mustard oil, etc. The data obtained can be used as the basis for the concept of controlling the taste and smell of fats.

The degumming stage is an integral part of the fat purification process. The work proved the possibility of using this stage to control the quality of not only fats, but also lecithin formed as a result of its implementation. A developed series of highly effective, completely safe degumming agents, the use of salts or complexes of salts with food acids is

a prerequisite for obtaining high-quality lecithin. The “low viscosity” parameter is key not only for the successful passage of the drying stage of such thermolabile substances as phospholipids, but also ensures that there is no problem of plasticization of lecithins during their storage. The work also proposes a number of methods for valorizing by-products and refining waste vegetable fats. Methods for deodorizing sunflower lecithin have been developed. The proposed methods for separating wet gums not only reduce energy costs for drying them, but also expand the range of phospholipid products. Two simple methods have been developed for obtaining tocopherol concentrates from sunflower deodorizing distillate. The resulting products meet global requirements.

Refined vegetable fats are depleted in natural antioxidants, which are significantly lost during processing. With further high-temperature use (frying, use as cooking fats, etc.), they quickly oxidize. The work proposes two ways to solve the problem - the absence of losses of tocopherols during the deodorization of fats when using the developed low-temperature deodorization technology and the use of natural antioxidants from plant raw materials in fat technologies. A systematic search for natural effective antioxidants from the list of available Ukrainian raw materials of plant origin was carried out. Methods have been proposed to increase the yield of antioxidants in the process of water-alcohol extraction, and a method has been developed for comparative determination of the antioxidant activity of the resulting products relative to the inhibition of the rate of fat oxidation. The promise of using plant antioxidants in fat technology has been proven by a number of comparative studies of their effect on the oxidative state of fats under different conditions of fat use.

However, this approach does not answer the question of what to do with fats that have already accumulated significant amounts of oxidation products. Therefore, the concept of removing oxidation products through their chemical transformations was used. Using only substances approved in the food industry, it is possible to significantly improve the oxidative state of fats, that is, the removal of both primary and secondary oxidation products. These substances include: ethyl alcohol or urea in the presence of a strong acid, solutions of sucrose or fructose, ammonium carbonate, sodium metabisulfite.

A quick method has been developed for predicting the shelf life of vegetable fats. It is based on determining the rate of self-initiation of a fat sample at different temperatures and allows one to obtain data on the shelf life of a fat sample at any storage temperature.

It has been proven that an increase in the content of hydroperoxides, aldehydes and acids leads to an increase in the content of 3-chloro-1,2-propanediol esters in deodorized oil. On the contrary, there was no correlation between the amount of oxidation products and the acidity of sunflower oil and the amount of glycidol esters formed as a result of deodorization. The results obtained improve the understanding of the mechanism of formation of these toxic esters in vegetable fats.

The solution to the problems of quality and safety of refined vegetable fats caused by oxidation and the use of harsh conditions for processing determined the direction of the dissertation research. Approbation in production conditions was carried out.

**Key words:** vegetable fat, sunflower oil, deodorization, degumming, sensory characteristics, oxidation, antioxidant, induction period, oxidation products, lecithin, deodorizing distillate.

