**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**БІОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Кафедра хімії**

**Кваліфікаційна робота / проєкт**

**магістра**

на тему КІНЕТИКА ОКИСЛЕННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ

Виконала: студентка 2 курсу, групи 8.1020-з

спеціальності 102 Хімія

освітньої програми Хімія

Баранова Л.І.

Керівник доцент, доцент, к.х.н. Лашко Н.П.

Рецензент зав. каф., професор, професор, д.б.н. Бражко О.А.

Запоріжжя

2021

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

|  |
| --- |
| Біологічний факультет |
| Кафедра хімії |
| Рівень вищої освіти магістр |
| Спеціальність   102 Хімія |
| Освітня програма Хімія |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **ЗАТВЕРДЖУЮ** | | | |  |
| Завідувач кафедри хімії,  д.б.н., проф. | | | |  |
| \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ О.А. Бражко | | | | |
| «20» |  | жовтня | 2020 року | |

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **ЗАВДАННЯ**  НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ) | | | | | | | | | | | | |
| Баранова Лілія Іванівна | | | | | | | | | | | | |
| 1. Тема роботи | | «Кінетика окислення рослинних олій» | | | | | | | | |
| керівник роботи | | Лашко Наталія Петрівна, к.х.н., доцент | | | | | | | | |
| затверджена наказом ЗНУ від | | | | « | 07 | » | липня | 2021р. | № | 1035-с |
| 2. Строк подання студентом роботи | | | | | | «03» грудня 2021року | | | | |
| 3. Вихідні дані до роботи | | | провести літературний огляд з метою встановлення механізмів окислення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та напрямків зниження концентрації продуктів окислення в них | | | | | | | |
| 4. ‘1Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно | | | | | | | | | | |
| розробити): | встановити особливості кінетики реакцій фотохімічного окислення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та оцінити зміни їх поживчих властивостей для розробки вимог до умов зберігання | | | | | | | | | |
| 5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень): 13 таблиць, 8 рисунків | | | | | | | | | | |

6. Консультанти розділів роботи

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Прізвище, ім’я, по-батькові  та посада консультанта | Підпис, дата | |
| завдання  видав | завдання прийняв |
| 4 | Генчева В.І., к.б.н., доцент |  |  |

7. Дата видачі завдання\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітки |
| 1. | Огляд літературних джерел. Написання відповідного розділу роботи | жовтень − грудень 2020 | Виконано |
| 2. | Вивчення, засвоєння методик дослідження. Написання відповідного розділу роботи | січень –  лютий 2021 | Виконано |
| 3. | Засвоєння правил техніки безпеки під час виконання експериментальної частини. Написання відповідного розділу роботи | квітень − березень 2021 | Виконано |
| 4. | Проведення експериментальних досліджень. Оформлення результатів експерименту (таблиці, рисунки). Написання відповідного розділу роботи | травень, червень,  вересень 2021 | Виконано |
| 5. | Оформлення кваліфікаційної роботи.  Передзахист роботи | жовтень − листопад 2021 | Виконано |
| 6. | Рецензування кваліфікаційної роботи | грудень 2021 | Виконано |
| 7. | Захист кваліфікаційної роботи | грудень 2021 | Виконано |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Студент (-ка) |  |  |  | Баранова Л.І. |
|  |  |  |  |  |
| Керівник роботи |  |  |  | Лашко Н.П. |
|  |  |  |  |  |
| **Нормоконтроль пройдено** | | | | |
| Нормоконтролер |  | \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |  | Генчева В.І. |

РЕФЕРАТ

У роботі 63 сторінки 13 таблиць, 8 рисунків, було використано   
60 літературних джерел, із них 28 іноземною мовою.

Об’єктом дослідження є соняшникові олії – традиційна та високоолеїнова і льняна.

Предметом дослідження є кінетика фотохімічних реакцій окиснення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та технології виготовлення та фізико-хімічні властивості олій.

Методи досліджень та апаратура – теоретичний, хімічний, розрахунковий, експериментальний; технічні ваги, хімічний посуд, хімічні реактиви(стандартний розчин йоду, соляна кислота, розчин тіосульфату, льодяна оцтова кислота, хлороформ, насичений розчин КІ, розчин крохмалю).

Метою кваліфікаційної роботи є: дослідити кінетику фотохімічних реакцій окиснення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та технології виготовлення.

Теоретично та експериментально визначено: вплив світлового режиму зберігання досліджуваних олій; аналіз кінетики окиснення олій за показниками ПЧ та АЧ; оптимальні умови зберігання; особливість динаміки окиснення льняної олії порівняно зі соняшниковою;

КІНЕТИКА ОКИСНЕННЯ ОЛІЙ ЗА ПОКАЗНИКАМИ ПЕРЕОКСИДНОГО ЧИСЛА ТА АНІЗИДИНОВОГО ЧИСЛА, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ.

abstract

The paper contains 63 pages, 13 tables, 8 figures, 60 literary sources, including 28 in a foreign language.

The object of the study is sunflower oil - traditional, high-oleic and linseed oil.

The subject of the study is the kinetics of photochemical reactions of oxidation of vegetable oils of different degrees of unsaturated and production technology and physical and chemical properties of oils.

Methods and equipment of research - theoretical, chemical, calculated, experimental; specifications, chemical utensils, chemical reagents (standard iodine solution, hydrochloric acid, thiosulfate solution, ice osmotic acid, chloroform, potentiated KI solution, crohumal solution).

The aim of the qualification work is: to study the kinetics of photochemical reactions of oxidation of vegetable oils of varying degrees of unsaturated and production technology.

Theoretically and experimentally established: the influence of light storage conditions of the studied oils; analysis of the oxidation kinetics of oils by indicators IF and AF; optimal storage conditions; peculiarities of the oxidation dynamics of linseed oil compared to sunflower oil;

KINETICS OF OXIDATION OF OILS ACCORDING TO PEROXIDE NUMBER AND ANISIDINE NUMBER, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES.

ЗМІСТ

|  |  |
| --- | --- |
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ…………………………………………………. | 8 |
| ВСТУП……………………………………………………………………… | 9 |
| 1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ……………………………………… | 13 |
| 1.1 Хімічний склад та фізико-хімічні властивості рослинних олій….….. | 13 |
| 1.2 Механізми окислення жирів і олій ……..……………………………… | 17 |
| 1.2.1 Автоокислення………………………………………………………... | 17 |
| 1.2.2 Термічне окислення ………………………………………………….. | 18 |
| 1.3 Фактори, що впливають на окислення харчових олій…….………….. | 19 |
| 1.3.1 Жирнокислотний склад олій ……...…………………………………. | 20 |
| 1.3.2 Виробництво олій …………………………………………………….. | 21 |
| 1.3.3 Температура і світло………………………………………………….. | 21 |
| 1.3.4 Кисень…………………………………………………………………. | 22 |
| 1.3.5 Мінорні компоненти олій…………………………………………….. | 23 |
| 1.3.5.1 Вільні жирні кислоти і моно- і дигліцериди………………………. | 23 |
| 1.3.5.2 Метали………………………………………………………………. | 24 |
| 1.3.5.3 Фосфоліпіди……………………………………………………….... | 25 |
| 1.3.5.4 Хлорофіли…………………………………………………………... | 26 |
| 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ………………………….. | 27 |
| 2.1 Об’єкт дослідження…………………………………………………….. | 27 |
| 2.2 Методи дослідження …………………………………………….…….. | 28 |
| 2.2.1 Визначення вітаміну Е …………..…………………………….…….. | 28 |
| 2.2.2 Визначення колірного числа рослинної олії………………………… | 32 |
| 2.2.3 Визначення пероксидного числа рослинної олії…………………… | 34 |
| 2.2.4 Визначення кислотного числа рослинної олії…………………….... | 35 |

|  |  |
| --- | --- |
| 2.2.5 Визначення анізидинового числа рослинної олії……….…………... | 36 |
| 2.2.6 Визначення загального вмісту токоферолів в рослинних оліях…… | 37 |
| 2.2.7 Статистична обробка експериментальних даних………………...… | 40 |
| 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА…………………………………… | 42 |
| 3.1 Динаміка зміни фізичного показника якості рослинних олій в умовах проведення експерименту………………………………….……... | 42 |
| 3.2 Хімічні показники продовольчої якості рослинних олій……………. | 43 |
| 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ  СИТУАЦІЯХ………………………………………………………………… | 52 |
| ВИСНОВКИ…………………………………………………………………. | 57 |
| ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ……………………………………………. | 58 |
| ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ……………………………………………………... | 59 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

г – грам

л – літр

мг – міліграм

мкг – мікрограм

см3 – сантиметр кубічний

АЧ – анізидинове число

КЧ – кислотне число

ПЧ – пероксидне число

ЙЧ – йодне число

ВСТУП

Олії є цінними джерелами висококалорійних жирів і есенціальних жирних кислот, фосфоліпідів, каротиноїдів, природних антиоксидантів та інших фізіологічно активних речовин, представлених в різному якісному і кількісному співвідношенні залежно від виду олії і технології виробництва.

Фосфоліпіди є обов'язковим компонентом нерафінованих рослинних олій. Найбільш поширеними фосфоліпідами є фосфатидилхолін (стара назва - лецитини), до складу якого входять гліцерин, ненасичені жирні кислоти і вітаміноподібна речовина холін, пов'язаний з фосфорною кислотою. Фосфатидилхолін є замінною речовиною, він може синтезуватися в організмі при наявності всіх необхідних елементів, у тому числі незамінної амінокислоти метіоніну. Фосфaтидилхолін грає важливу роль в харчуванні, він сприяє травленню, всмоктуванню і правильному обміну жирів, посилює виділення жовчі, нормалізує обмін холестерину, зменшує накопичення жирів в печінці [[1].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\1.%09Gusnstone%20%20F.D.%20%20Vegetable%20%20Oils%20%20in%20%20Food%20%20Technology%20%20Composition.%20–%20Blackwell%20Publishing,%20CRC%20Press,%202016.%20–%20352%20p)

При рафінуванні рослинні олії майже повністю позбавляються фосфоліпідів, тому в даний час багато рафіновані олії повторно збагачуються фосфоліпідами.

Пігменти обумовлюють забарвлення природних жирів і представлені головним чином хлорофілом і каротиноїдами. Хлорофіл, що знаходиться в олії, проявляє свою дію і як лікувальний агент. Хлорофіл надає тонізуючу дію, підсилює основний обмін, стимулює регенерацію тканин, має бактерицидні властивості. Каротиноїди (каротин і ксантофілл) - рослинні пігменти жовтого, оранжевого, червоного кольорів [[2].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\2.%09Guillen%20M.D.,%20Cabo%20N.%20Fourier%20transform%20infrared%20spectra%20data%20versus%20peroxide%20and%20anisidine%20values%20to%20determine%20oxidative%20stability%20of%20edible%20oils.%20Food%20Chem.%202017)

Фітостерини. Найбільш поширеними фітостеринами є ситостерин, стигмастерин, ергостерин. Ситостерин, зокрема, найбільш вивчений з них бета-ситостерин, надає гіпохолестеринемічну дію, знижуючи абсорбцію холестерину в тонкій кишці; володіє естрогенною, протипухлинною, протигрибковою і бактериостатичною (призупиняє зростання і розмноження бактерій) активністю. В останні роки встановлено, що фітостерини можуть включатися в ліпідні утворення людини і тварин, наприклад: в мембрани еритроцитів.

Вітамін А в рослинних продуктах міститься у вигляді провітамінів - бета-каротину і інших каротиноїдів. Вітамін A регулює обмінні процеси в організмі, бере участь в процесах тканинного дихання, енергетичному обміні, впливає на проникність клітинних мембран, необхідний для росту, розвитку і диференціювання тканин, впливає на функції ендокринних залоз (надниркових залоз, статевих залоз), відповідає за нормальний стан шкіри, слизових оболонок шлунково-кишкового тракту, дихальних і сечовивідних шляхів, підвищує опірність організму до респіраторних інфекцій, робить специфічний вплив на функції зору (служить кофактором родопсина - зорового пігменту, що відповідає за сприйняття світла). При нестачі вітаміну A розвивається ураження шкірних покривів, слизових оболонок, значно страждає зір [[3].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\Silva%20F.A.M.,%20Borges%20F.,%20Ferreira%20M.A.%20Effects%20of%20phenolic%20propyl%20esters%20on%20the%20oxidative%20stability%20of%20refined%20sunflower%20oil.%20J.%20Agric.%20Food%20Chem.%202018)

Вітаміни групи E (токофероли) в олійних культурах представлені у вигляді суміші α, β, γ, δ, ε, ζ, η - токоферолів. Основна роль токоферолів полягає в антиоксидантному захисті від вільно-радикального окиснення поліненасичених жирних кислот. Тому від кількості і різноманітності токоферолів залежить стійкість рослинних олій до окиснювальних процесів

В останні десятиліття значно зріс інтерес до проблеми контрольованого перекисного окиснення ліпідів, оскільки активізація вільно радикального окиснення і так званий синдром пероксидaції лежать в основі багатьох захворювань і мають прямий зв'язок з процесом старіння, серед причин виникнення яких найменш вивчена роль харчового фактора.

Дослідження процесів окиснення рослинних олій має ключове значення у визначенні шляхів їх мінімізації та розробці адекватних методів і критеріїв контролю якості, умов зберігання і встановлення термінів придатності продукту [[4].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\4.%09Брайен%20О.Р.%20%20Жиры%20%20и%20%20масла.%20%20Производство,%20%20состав%20%20и%20%20свойства,%20применение%202010.%20–%20752с)

Існує кілька нaпрямків зниження масової частки продуктів окиснення в олії:

- Застосування антиоксидантів - інгібіторів окиснення;

- Усунення доступу повітря і металів змінної валентності;

- Застосування інертних газів;

- Отримання масел зі збереженою природною структурою олії в сферосомaх (екструзійні технології);

- Змішувaння олій для зниження відносної частки поліненасичених жирних кислот.

Перевaжання поліненасичених жирних кислот у складі льняної олії робить її вразливою до окиснення. Тому створення сумішей оксистабільних рослинних олій (оливкової, соняшникової) з льняною олією може значно підвищити споживчі властивості і термін придатності даної продукції.

В зв’язку з актуальністю обраної теми були сформульовані наступні мета та завдання магістерської роботи.

Мета роботи: дослідити кінетику фотохімічних реакцій окиснення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та технології виготовлення.

Завдання роботи:

1. Встановити вплив світлового режиму зберігання на показники якості досліджуваних рослинних олій.
2. Вивчити закономірності окиснення рослинних олій різного ступеню ненасиченості та технології виготовлення (соняшникової – традиційної та високоолеїнової, і льняної) за основними показниками окиснення (ПЧ, КЧ, АЧ).
3. Встановити особливості кінетики реакцій фотохімічного окиснення досліджуваних рослинних олій за середніми швидкостями накопичення пероксидних сполук.
4. Оцінити зміни поживних властивостей досліджуваних олій у процесі окиснення для розробки вимог до умов їх зберігання.

Основні положення та результати дослідження доповідались та обговорювалися на XIII регіональній науково-практичній конференції студентів, молодих вчених та аспіратнів «Оксистабільні композиції рослинних олій - 2020» (Запоріжжя,13-15 квітня 2020 р.);на XIV міжнародній науково-практичній конференції студентів, аспіратнів, докторатів і молодих вчених «Ефективні напрямки зниження продуктів окислення в рослинній олії 2021» (Запоріжжя, 19-24 квітня 2021 р.).

За матеріалами дослідження опубліковано 2 друковані роботи: 2 тези за матеріалами наукових конференцій.

1 ОГЛЯД НАУКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1Хімічний склад та фізико-хімічні властивості рослинних олій

Соняшникова олія − це найпоширеніша в Україні олія, яка видобувається з місцевої сировини і використовується як безпосередньо, так і в якості сировини при виробництві гідрованих жирів, маргарину, майонезу і для виробництва лаків та оліфи, а також в інших цілях [[5].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\5.%09Листопад%20В.%20Л.%20Химия%20и%20технология%20жиров:%20перспективы%20развития%20масложировой%20отрасли%20–%20Днепропетровск%20:%20%20ИА)

Ця олія належить до групи лінолево-олеїнових олій. Жирнокислотний склад її ацилгліцеринів такий: лінолевої 50-72%, олеїнової 15-35%, пальмітинової 3-10%, стеаринової 1-10%, арахінової до 1,5%, бегенової до 1,5% (табл. 1.1.). Вміст фосфоліпідів у сирій олії в залежності від способу видобування коливається від 0,3 до 1,2%. В добре рaфінованій соняшниковій олії фосфоліпіди відсутні. В соняшниковій олії присутній важливий вітамін Е в кількості 50-85 мг%, якому притаманні антиоксидантні властивості, а також каротиноїди (0,42-0,47х10-4мг%), які є провітаміном А та інші жиророзчинні вітаміни [[6].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\6.%09Демидов%20%20І.М.%20%20Споживчі%20%20властивості%20%20харчових%20%20жирових%20%20продуктів:%20%20Навчальний%20посібник%20\%20Демидов%20І.М.,%20Тимченко%20В.К.%20%20–%20Харків:%20НТУ%20%22ХПІ%22,%202004.%20–%20195с)

Таблиця 1.1. – Склад соняшникової олії та її фізичні властивості

| Характеристика | Звичайне значення | Діапазон коливань |
| --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 |
| Відносна густина при t масла 250С та t води 250С | − | Від 0,915 до 0,919 |
| Показник заломлення,250С | − | Від 1,472 до 1,475 |
| Йодне число, г J2/100 г | 133,0 | Від 125,0 до 136,0 |
| Число омилення | − | Від 188 до 194 |
| Масова частка неомилюваних речовин, % | − | Від 0,3 до 1,3 |
| Титр, 0С | − | Від 16,0 до 20,0 |

Продовження таблиці 1.1

| 1 | 2 | 3 |
| --- | --- | --- |
| Температура плавлення, 0С | − | Від -18 до -20 |
| Температура затвердіння, 0С | -17,0 | − |
| Температура помутніння, 0С | -9,5 | − |
| Масова частка восків, % | − | Від 0,02 до 0,35 |
| Масова частка токоферолів, мг/кг |  |  |
| α-токоферол | 690 | Від 690 до 778 |
| β-токоферол | 26 | Від 21 до 33 |
| γ-токоферол | 5 | Від 5 до 9 |
| Жирнокислотний склад, % |  |  |
| C16H32O2 Пальмітинова | 7,0 | Від 5,6 до 7,6 |
| СН3-(СН2)5-СН=СН-(СН2)7-СООН Пальмітоолеїнова | 0,1 | До 0,3 |
| C18H36O2  Стеаринова | 4,5 | Від 2,7 до 6,5 |
| C18H34O2 Олеїнова | 18,7 | Від 14,0 до 39,4 |
| C18H32O2 Лінолева | 67,5 | Від 48,3 до 74,0 |
| C18H30O2 Ліноленова | 0,1 | До 0,2 |
| C20H40O2 Арахінова | 0,4 | Від 0,2 до 0,4 |
| C22H44O2 Бегенова | 0,7 | Від 0,5 до 1,3 |
| Тригліцеридний склад,% |  |  |
| Тринасичені | 0,3 | − |
| Динасичені | 3,1 | − |
| Мононасичені | 26,6 | − |
| Триненасичені | 70,2 | − |
| Кристалічна формагідрогенізованого масла | β | − |

Вміст токоферолів в деяких рослинних оліях представлений в табл.1.2.

Таблиця 1.2 – Вміст токоферолів в деяких рослинних оліях

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Зразок олії | Сумарний вміст, мг/100г | Склад, мг/100г | | |
| *а*-токоферол | *γ*-токоферол | *δ*-токоферол |
| Льняна | 83 | 30 | 28 | 25 |
| Соняшникова традиційна | 97 | 89 | 8 | сл. |
| Соняшникова високоолеїнова | 86 | 80 | 6 | сл. |

Льняна олія є продуктом переробки насіння льону. Раніше лляну олію отримували так званим гарячим способом, тобто насіння прожарювали і пресували, збільшуючи, таким чином, вихід олії, втім, даний метод не є ідеальним, тому що в процесі втрачається величезна кількість цінних компонентів, якими славиться льняна олія.

Особливо при такому способі зменшується кількість поліненасичених жирних кислот, тому зараз олію отримують методом холодного пресування, вона має трохи гіркий смак, але саме це і є показником натуральної корисної олії [[7]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\7.%09Скурихин%20И.М.%20Таблицы%20химического%20состава%20и%20калорийности%20Российских%20продуктов%20питания%20\%20Скурихин%20И.М.,%20Тутельян%20В.А.%20–%20М.:%20ДеЛи%20принт,%202015.%20–%20276%20с)..

Жирнокислотний склaд льняної олії представлений в табл. 1.3

Таблиця 1.3 – Жирнокислотний склад льняної олії

|  |  |
| --- | --- |
| Жирні кислоти | Жирнокислотний склад, % від суми жирних кислот |
| Пальмітинова | 5,0 |
| Стеаринова | 3,0 |
| Олеїнова | 17,3 |
| Лінолева | 24,4 |
| Ліноленова | 49,8 |
| C22H44O2  Арахінова | 0,1 |
| Галодеїнова | 0,2 |
| C22H44O2  Бегенова | 0,2 |

1.2 Механізми окиснення жирів і олій

Різні хімічні механізми відповідальні за окиснення жирів і олій в процесі їх отримання, зберігання і використання. Два типа кисню, атмосферний триплетний кисень і синглетний кисень, можуть реагувати з жирами і маслами. Триплетний кисень, який має радикальний характер, реагує з радикалами і є причиною окиснення.

Нерадикальний електрофільний синглетний кисень безпосередньо реагує з подвійними зв'язками ненасичених жирних кислот з високою електронною густиною, що називають II типом фотосенсибілізованого окиснення [[8].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\8.%09Гладкий%20Ф.%20Ф.%20Дослідити%20процес%20нейтралізації%20олій%20та%20жирів%20з%20використанням%20етанолу%20і%20розробити%20ресурсозберігаючу%20технологію%20:%20звіт%20по%20НДР,%20УкрНДІОЖ%20НААН%20;–%20Харків,%202015.%20–%20157)

1.2.1. Автоокиснення

Автоокисления олій - вільнорадикальна ланцюгова реакція, що включає в себе стадії ініціювання, розгалуження і обриву ланцюга.

Ініціювання RH → R· + H·

Розгалудження R· + 3О2  → ROO·

ROO· + RH → ROOH + R·

Обрив ланцюга ROO· + R· → ROOR

R· + R· → RR (R= Alk, радикал ліпіду)

Для автоокиснення необхідна наявність жирних кислот або ацилгліцеролів в радикальній формі. Тепло, метали – каталізатори, УФ і видиме випромінювання можуть прискорювати утворення вільних радикалів жирних кислот або ацілгліцеролів.

Автоокиснення лінолевої і ліноленової кислот призводить до утворення тільки зпряжених дієнів.

Алкільний радикал ліпіду реагує з 3О2 і утворює інший активний радикал ліпіду – пероксильний. Реакція між радикалом і 3О2 протікає швидко (2-8\*109 /М/с) при нормальному тиску кисню і, отже, концентрація алкільних радикалів ліпіду багато нижче, ніж пероксильних [[9]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\9.%09Лашко%20Н.П.,%20Ткачук%20О.В.,%20Хімія%20харчових%20продуктів:%20навчально-методичний%20посібник%20до%20Великого%20практикуму%20для%20студентів%20освітньо-кваліфікаційного%20рівня). Пероксильний радикал ліпіду відриває атом водню від іншої молекули ліпіду і реагує з ним з утворенням гідроперекису і іншого алкільного радикалу ліпіду. Ці радикали каталізують реакцію окиснення і тому автоокисления називають ланцюговою вільнорадикальною реакцією[10].

Позиційні ізомери гідроперекисей олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот представлені в табл. 1.4.

Таблиця 1.4. – Гідроперекиси жирних кислот, що утворюються при фотоокисленні

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Жирна кислота | Гідроперекис при  Атомі | Відносний  вміст (%) |
| Олеїнова | С8  С9  С10  С11 | 26-28  22-25  22-24  26-28 |
| Лінолева | С9  С13 | 48-53  48-53 |
| Ліноленова | С9  С12  С13  С16 | 28-35  8-13  10-13  28-35 |

Швидкість утворення пероксильних радикалів ліпіду і гідроперекисів залежить тільки від доступності кисню і температури . При взаємодії радикалів утворюється нерадикальний продукт і ланцюг окиснення переривається.

1.2.3. Термічне окиснення

Нагрівання олій викликає різні хімічні зміни, в тому числі і окиснення. Хімічний механізм термічного окиснення такий же, як і автоокиснення. Швидкість термічного окиснення вище, ніж автоокисления, так як нестабільні первинні продукти окиснення гідроперекиси руйнуються швидше з утворенням вторинних продуктів окиснення альдегідів і кетонів [[11]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\11.%09Min%20D.%20B.%20Lipid%20oxidation%20of%20edible%20oil.%20\%20C.C.%20Akoh,%20%20D.B.%20Min,%20J.M.%20Boff%20-%20%20New%20York:%20Marcel%20Dekker%20Inc,%202002.%20–%20335%20р). Особливості та детальна наукова інформація, порівняння швидкостей окиснення (термічного і автоокисления) поки що недоступні.

При термічному окисленні олій утворюється багато летких і нелетких продуктів. Летючі - альдегіди, кетони, коротколанцюгові вуглеводні, лактони, спирти і ефіри, утворюються при розпаді гідроперекисів за таким же механізмом, як при автоокисленні. Багато нелетких полярних сполук, димерів і полімерів тригліцеридів утворюються при термічному окисленні олій по радикальним реакціям. Димеризація і полімеризація є основними реакціями при термічному окисленні олій. Димери і полімери є великими молекулами з молекулярної масою в межах 692-1600 Д і утворюються за рахунок комбінації -С-С-, -С-О-С- і -С-О-О-С- зв'язків.

Полімеризація протікає легше в оліях з високим вмістом лінолевої кислоти, ніж в високоолеїнових оліях. Зв'язки -С-С- утворюються між 2 ацильними групами, приводячи до ациклічних димерів в оліях, прогрітих при низькому вмісті в них кисню [[12]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\12.%09Tereshchuk%20L.V.%20Aspects%20of%20Production%20of%20Functional%20Emulsion%20Foods). При реакції Дільса-Альдера утворюються циклічні димери тетразаміщених циклогексенів, при радикальних реакціях всередині або між триацилгліцеролів також утворюються циклічні полімери. Полімери, багаті киснем і високозпряженими дієнами, дають коричневі смолоподібні опади.

1.3 Фактори, що впливають на окиснення харчових олій

Окислювальна стабільність олії залежить від її жирно кислотного складу, умов виробництва, впливу тепла і світла, концентрації і типу кисню, наявності в олії вільних жирних кислот, моно- і дигліцеридів, перехідних металів, перекисів, термічно окислених сполук, пігментів і антиоксидантів. Ці чинники взаємно впливають на процес окиснення олії і виділити індивідуальний ефект цих факторів не так легко.

1.3.1 Жирнокислотний склад олій

Більш ненасичені олії окислюються швидше, ніж менш ненасичені. У міру підвищення ступеня ненасиченості швидкість утворення і кількість продуктів окиснення до кінця індукційного періоду зростають.

Соєва, сафлорова або соняшникова олії (ЙЧ > 130), що зберігалися в темряві, мали значимо більш короткий індукційний період, ніж кокосове або пальмоядровое олії, йодні числа яких менше 20 [[13]](file://C:\Users\Виктория\Downloads\13.Frankel%20%20E.%20N.%20%20Chemistry%20%20of%20%20autoxidation:%20%20mechanism,%20%20products%20%20and%20%20flavor%20significance.%20\%20%20Min%20%20D.B.,%20%20Smouse%20%20T.H.,%20Frankel%20%20E.N.%20–%20Flavor%20%20chemistry%20%20of%20%20fats%20%20and%20%20oils.%20Champaign,%20Ill.:%20American%20Oil%20Chemists’%20Society,%201985.%20–%20234%20p.). Високоолеїнові і високостеаринові олії з генетично модифікованого олійного насіння, або гідрована олія, проявили більш високу стабільність при автоокисленні.

Швидкість автоокисления сильно залежить від швидкості утворення жирними кислотами або ацилгліцеролами алкільних радикалів, а швидкість утворення радикалів визначається, головним чином, типом жирних кислот або ацилгліцеролів. За даними Min і Bradley [[14]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\14.%09Петік%20П.Ф.,%20Папченко%20В.Ю.%20:%20Нові%20напрями%20досліджень%20видобувань%20і%20переробки%20%20олій%20та%20жирів,%202017%20–%20163), відносна швидкість автоокисления олеїнової, лінолевої і ліноленової кислот може бути від 1:40 до 50: 100 по величині витрати кисню.

1.3.2 Виробництво олій

Спосіб отримання олії впливає на її окислювальну стабільність.

Сира соєва олія була більш стабільною до окиснення протягом 6 днів зберігання при 55°С в темряві, в порівнянні з дезодорованим, гідратованим, рафінованим і вибіленим

Можнa припустити, що більш висока окислювальна стабільність сирої олії в порівнянні з рафінованою частково пов'язана з більшою концентрацією в ній токоферолів (1670 ppm), ніж в рафінованій (1546 ppm).

Окислювальна стабільність олії волоського горіха, отриманої екстракцією надкритичним СО2, була значно нижче пресової олії [[15].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\15.%09Сыркин%20Г.%20Е.%20Рафинация%20жиров%20с%20применением%20избирательного%20водного%20растворителя.%20Обзор%20%20\%20Сыркин%20Г.%20Е.%20—%20М.:%20ЦНИИТЭИ%20Пищепром,%201971.%20−%2013%20с) Теплова обробка сафлорового і кунжутного насіння перед екстракцією покращувала окислювальну стабільність їх олій частково через утворення при смаженні продуктів реакції Майяра. Відомо, що деякі продукти цієї реакції є антиоксидантами. Стабільність до окиснення зростає зі збільшенням температур смаження і шнекового пресування.

1.3.3 Температура і світло

Автоокиснення олій і розпад гідроперекисів прискорюється зі збільшенням температури. Утворення продуктів автоокиснення за час індукційного періоду протікає повільніше при низьких температурах. Концентрація гідроперекисів підвищується до стадії прискореного окиснення, а вміст продуктів полімеризації значно зростає до кінця індукційного періоду [[16].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\16.%09Kellogg%20%20E.%20W.%20%20Superoxide,%20%20hydrogen%20%20peroxide,%20%20and%20%20singlet%20%20oxygen%20in%20lipid%20peroxidation%20by%20a%20xanthine%20oxidase%20system%20\%20E.W.%20Kellogg,%20I.%20Fridovich%20%20\%20J%20Biol%20Chem,%202010.%20–%20365%20р)

Температура мало впливає на окиснення синглетного кисню через низьку енергії активації 0-6 ккал / М . При окисленні синглетного кисню світло є важливішим фактором, ніж температура. Короткохвильове випромінювання має більший вплив, ніж довгохвильове . При цьому вплив світла на окиснення знижується зі збільшенням температури . Так як окиснення синглетного кисню протікає в присутності світла, то питання про упаковку олій дуже важливе. Зберігання олій в прозорих пластикових пляшках збільшує окиснення, особливо нерафінованих.

1.3.4 Кисень

Окиснення олії може проходити при контакті з киснем і каталізатором. Їх концентрації і тип кисню впливають на окиснення олії.

Концентрація кисню в олії залежить від парціального тиску кисню над поверхнею олії . Окиснення олії зростає з підвищенням в ній вмісту розчиненого кисню . Розчинність кисню в олії вище, ніж у воді, в сирій олії вище, ніж в рафінованому. В одному грамі соєвої олії розчиняється 55 мкг кисню при кімнатній температурі.

Кількість розчиненого в олії кисню достатньо для його окиснення в темряві до ПЧ близько 10 мекв / кг . Min і Wen опублікували дані про те, що константи швидкості витрачання кисню в зразках соєвої олії з вмістом 2,5; 4,5; 6,5; 8,5 ppm розчиненого кисню в процесі зберігання при 55°С в темряві були 0,049; 0,058; 0,126; 0,162 ppm / год відповідно. Вплив концентрації кисню на окиснення олії зростає при високій температурі і в присутності світла і металів (Cu, Fe).

Кисень може надходити в олію шляхом дифузії, коли вона не перемішується, як при зберіганні при низьких температурах. Конвекція - інший шлях проникнення кисню від поверхні в олію при її перемішуванні, наприклад, в процесі його отримання при високій температурі [[17].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\17.%09Денисов%20Е.%20Т.%20%20Окисление%20%20кислородсодержащих%20%20соединений%20Денисов%20Е.Т.,%20Агабеков%20В.Е.,%20Мицкевич%20Н.Н.%20–%20Минск.:%20Наука,%201978.%20–%20512%20с)

Залежність швидкості окиснення олії від вмісту кисню нівелюється при досить високій його концентрації, наприклад, вище 10% при окисленні метиллінолеату. При низькому вмісті кисню швидкість окиснення залежить від концентрації кисню і не залежить від концентрації ліпіду .

Швидкість автоокиснення олії при концентрації кисню в просторі над нею 4-5% не залежить від концентрації кисню, але залежить від концентрації ліпіду. Однaк, при низькому тиску кисню в просторі над олією (менше 4%) справедливо зворотне. Окиснення рапсової олії при 50°С в темряві, оцінене по поглинанню кисню або значенням ПЧ, прискорювалось при збільшенні концентрації кисню над поверхнею олії менш ніж на 0,5%, в той час як швидкість окиснення знижувалася при концентрації кисню більше 1% .

1.3.5 Мінорні компоненти олій

1.3.5.1 Вільні жирні кислоти і моно- і дигліцериди

Сирі олії містять вільні жирні кислоти і в процесі виробництва олії, наприклад, при її рафінації, їх зміст знижується.

Вільні жирні кислоти діють в оліях як прооксиданти. Вони мають гідрофільні і гідрофобні групи в одній молекулі і концентруються на поверхні олії. Гідрофільна карбоксильная група знаходиться на поверхні гідрофобної олії [[18].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\18.%09Gollnick%20K.%20Mechanism%20and%20kinetics%20of%20chemical%20reactions%20of%20singlet%20oxygen%20with%20organic%20compounds.%20–%20Singlet%20oxygen.%20New%20York:%20John%20Wiley%20&%20Sons,%202019.%20–%20Р.%20111–134)

Mistry і Min опублікували відомості про те, що вільні жирні кислоти знижують поверхневий натяг олій і збільшують швидкість дифузії кисню з простору над олією в олію, прискорюючи цим її окиснення. Моно- і дигліцериди, що мають гідрофільні гідроксигрупи і гідрофобні вуглеводневі радикали, також знижують поверхневий натяг олій і підвищують швидкість дифузії кисню з простору над олією, прискорюючи її окиснення. Моно- і дигліцериди повинні бути видалені з олії при рафінації з метою підвищення окислювальної стабільності олій.

1.3.5.2 Метали

Сирі олії містять перехідні метали (залізо, мідь). Метали збільшують швидкість окиснення олій через зниження енергії активації на початковій стадії автоокисления до 63-104 кДж / М . Метали реагують безпосередньо з ліпідами, даючи вільний радикал ліпіду. Вони також сприяють утворенню активних форм кисню, таких як 1О2 і ОН- з 3О2 і перекису водню відповідно. Алкільний радикал ліпіду і активні форми кисню прискорюють окиснення олій. Мідь прискорює розпад перекису водню в 50 разів швидше, ніж Fe2 +, який в свою чергу в 100 разів активніше іона Fe3+:

Fe3+ + RH → Fe2+ + R− + H+

Fe2+ + 3О2 → Fe3+ + О2–·

О2–· + О2–· + 2H+ → 1О2 + H2O2

H2O2 + О2–· (Men+) → НО. + HO− + 1О2

Fe2+ + H2O2 → Fe3+ + HO− + НО.

Метали також прискорюють автоокиснення олій шляхом розкладання гідроперекисів:

ROOH + Fe2+ (або Cu+) → RО. + Fe3+ (або Cu2+) + HO−

ROOH + Fe3+ (або Cu2+) → ROО. + Fe2+ (або Cu+) + H+

Fe2 + більш активно, ніж Fe3 +, розкладає гідроперекиси ліпідів зі швидкістю 1,5\*103 М-1с-1, каталізує автоокиснення [[19]](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\19.%09Белобородов%20В.%20В.%20Основные%20процессы%20производства%20%20растительных%20%20масел%20\%20Белобородов%20В.%20В.%20%20–%20%20М.:%20%20Пищевая%20промышленность,%201966.%20–%20478%20с).

1.3.5.3 Фосфоліпіди

Сирі олії містять фосфоліпіди: фосфатидилетаноламін, фосфaтидилхолін, фосфатидилинозитол, фосфатидилсерін і фосфорну кислоту, але більша частина їх видаляється при обробці масел, зокрема, при гідратації.

Фосфоліпіди діють як антиоксиданти і прооксиданти в залежності від їх концентрації і наявності металів.

Механізм антиокислювальної дії фосфоліпідів поки що точно не вивчений, але їх полярні групи грають важливу роль, і азотовмісні фосфоліпіди, наприклад, фосфатидилхолін і фосфатидилетаноламін є в багатьох випадках ефективними антиоксидантами. Фосфоліпіди знижують окиснення олій шляхом зв'язування іонів металів в хелатний комплекс, і їх концентрація для максимальної антиоксидантної активності була між 3 і 60 ppm.

Фосфоліпіди мають в складі своїх молекул гідрофільні і гідрофобні групи. Гідрофільні групи фосфоліпідів знаходяться на поверхні олій, а гідрофобні - в оліях. Фосфоліпіди знижують поверхневий натяг олій і збільшують швидкість дифузії кисню в олію з повітря над ним, прискорюючи цим окиснення.

1.3.5.4 Хлорофіли

Хлорофіли є пігментами, характерними для рослинних олій. Їх вміст в сирій оливковій олії становить 10 ppm, в рапсовій 3-15 ppm. Сира оливкова олія також містить 4-15 ppm феофітину. В сиром і вибіленому соєвих маслах вміст хлорофілів становить 0,30 і 0,08 ppm відповідно . Хлорофіли зазвичай видаляються в процесі отримання олій, особливо на стадії відбілювання.

Хлорофіли і продукти їх розкладання - феофітини і феофорбіди, діють як сенсибілізатори, що утворюють 1О2 в присутності світла і атмосферного кисню і, отже, прискорюють окиснення олій. Феофітини мають вищу сенсибілізуючу активність, ніж хлорофіли, але нижчу, ніж феофорбіди.

Соєва олія, очищена на колонці з кремнієвої кислоти, не містила жодних хлорофілів і не утворювала летючих сполук в просторі над олією під впливом світла при 10°С, але очищена соєва олія з добавкою хлорофілу і рафінована, вибілена і дезодорована соєва олія утворювали леткі сполуки при цих же умовах експерименту. І хоча хлорофіли є сильними прооксидантами в присутності світла, діючи в якості сенсибілізатора в процесі утворення синглетного кисню, в темряві вони виявляють антиокислювальні властивості, можливо, за захунок передачі водню вільним радикалам.

1.3.5.5 Термічно окислені сполуки

Процес рафінації сирих олій по повному циклу здійснюється на окремих стадіях при високій температурі, що може призводити до утворення продуктів окиснення: циклічних і ациклічних димерів і тримерів, сполучених зв'язком С-С; гідрокси-димерів і димерів і тримерів, сполучених зв'язком С-О. Рафінована, вибілена і дезодорована соєва олія містила 1,2% продуктів термічного окиснення [[20].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\20.%09Гладкий%20Ф.%20Ф.%20Хімія%20жирів%20\%20Гладкий%20Ф.%20Ф.%20–%20Харків:%20НТУ)

Окиснення олій прискорювалося зі збільшенням концентрації продуктів термічного окиснення. Гідроперекиси ліпідів також проявляють прооксидативную активністm. Продукти окиснення, що утворюються при розпаді гідроперекисів, діють як емульгатори, що містять гідрофільні і гідрофобні групи, що знижують поверхневий натяг олії, що збільшує можливість проникнення кисню в олію і, отже, прискорюють його окиснення.

2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Олія традиційна соняшникова виморожена пресова ґатунок перший торгової марки українського виробника.

Поживна (харчова) цінність: 99,85г жиру на 100г продукту. Енергетична цінність (калорійність) 100 г продукту – 3757 кДж (898 ккал). Відповідає вимогам ДСТУ 4492:2005.

Високоолеїнову рослинну олію виробляють з насіння соняшнику. Концентрація олеїнової кислоти в такому продукті значно вища, ніж у звичайної рослинної олії, та досягає значення оливкової (близько 80—90 %). Така олія має безліч способів застосування в кулінарії, починаючи від зaпікання і закінчуючи салатами й зaкусками. Вона має хороші властивості та істотні переваги для здоров'я [[21].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\21.%09Navar%20W.%20W.%20Lipids.%20Food%20Chemistry.%20New%20York:%20Marcel%20Dekker,%201996.%20–%203%20ed.%20–%20Р.%20226-319)

Поживна (харчова) цінність: Жири – 99,7 г (з них насичені – 7,6-14,0 г) 100г продукту. Енергетична цінність (калорійність) 100 г продукту – 3753 кДж (897 ккал). Відповідає вимогам ДСТУ 9127:2021.



Рисунок 2.1 – ТОВ Мелітопольський олійноекстракційний завод

Олія з насіння льону, нефільтрована, холодне віджимання. Український Виробник. Поживна цінність: білки – 0, жири – 99,4, вуглеводи – 0. Енергетична цінність 895, 0 ккал. в 100 гр. продукту.

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Визначення масової частки вітаміну Е методом тонкошарової хроматографії

Апаратура, реактиви, матеріали

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр, що дозволяє проводити вимірювання при довжині хвилі = 520 нм.

Ваги лабораторні,шафа сушильна лабораторна, колби, пробірка, холодильник повітряний, піпетки, циліндр, калію гідроксид, спирт етиловий технічний ректифікований, натрій сірчанокислий, кальцій хлористий зневоднений чистий, ефір етиловий очищений або медичний, кислота аскорбінова, хлороформ, калій марганцевокислий, платівки "Силуфол",фенолфталеїн, спиртовий розчин з масовою часткою 1%, папір фільтрувальний, вода дистильована, залізо хлористо, спиртовий розчин з масовою часткою 0,25%,дипіриділ або О-фенантролін, спиртовий розчин з масовою часткою 0,1%,токоферолу ацетат [[22].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\22.%09Newel%20McGloughlin%20M.%20Nutritionally%20Improved%20Agricultural%20Crops%20%20%20%20%20%20%20%20%20\%20Newell-McGloughlin%20M.%20\%20Plant%20Physiol.%202008.%20Vol.%20147%20–%20№%203.%20–%20P%20.%20939-953)

Допускається застосування іншої апаратури або реактивів, які за якістю та метрологічними характеристиками не поступаються наведеним вище.

Підготовка до проведення вимірювання

Сірчанокислий натрій сушать протягом 3-4 год при температурі (110±3)°С.Етиловий ефір обробляють марганцевокислим калієм (5 г на 1 дм) і гідроксидом калію (10 г на 1 дм) протягом доби, а потім переганяють.  
Хлороформ сушать протягом доби над хлористим кальцієм і переганяють.  
Для роботи використовують лише свіжоперегнані розчинники [[23].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\23.%09David%20R.%20Erickson.%20Edible%20Fats%20and%20Oils%20Processing:%20Basic%20Principles%20and%20Modern%20Practices.%20–%20The%20American%20Oil%20Chemists%20Society,%201990.%20–%20442%20р)

Реактив Еммеріх-Енгеля готують, змішуючи рівні об'єми розчинів хлорного заліза і, α-діпіріділа (О-фенантроліна).

Всі етапи вимірювання слід проводити по можливості швидко, оберігаючи проби від попадання на них прямого сонячного світла.  
 Проведення виміру (Виділення неомильних речовин)

У конічній колбі зважують (3±0,2) г олії. Результат записують до четвертого десяткового знака. Додають (0,2±0,05) г аскорбінової кислоти та 30 см свіжоприготовленого спиртового розчину KOH концентрацією(KOH)=2 моль/дм. Суміш нагрівають із зворотним холодильником на киплячій водянійбані протягом 15 хв, починаючи з моменту закипання розчину в колбі [[24].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\24.%09Михеева%20Е.В.%20Физико-химические%20методы%20определения%20витамина%20Е%20в%20различных%20объектах%20(обзор)%20\%20Е.В.%20Михеева,%20Л.С.%20Анисимова%20\%20Заводская%20лаборатория.%20Диагностика%20материалов.%20—%202005.%20—%20Т.71.%20—%20№2.%20–%20С.%203-9)

Вміст колби охолоджують і кількісно переносять у ділильну вирву трьома порціями дистильованої води загальним обсягом 100 см.Неомилені речовини екстрагують етиловим ефіром, трьома порціями 60 см.Об'єднаний ефірний екстракт промивають у ділильній лійці дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод по фенолфталеїну [[25].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\Чумак%20%20О.%20П.%20%20Научно-практические%20%20основы%20%20технологии%20%20жиров%20%20и%20жирозаменителей%20\%20О.П.%20Чумак,%20Ф.Ф.%20Гладкий%20%20–%20Х.%20:%20НТУ%20ХПИ,%202006.%20−%20175%20с)

Промиту ефірну витяжку поміщають у суху колбу, вирву обполіскують 20 см ефіру і зливають у ту ж колбу. Засипають 5-10 г безводного сірчанокислого натрію і залишають у темному місці на 30 хв, періодично збовтуючи.Потім вміст колби відфільтровують через паперовий фільтр. Колбу та фільтр промивають етиловим ефіром, трьома порціями по 10 см.

Ефір з об'єднаного фільтрату відганяють на киплячій водяній бані до об'єму 1-2 см.Залишок ефіру відганяють під вакуумом при температурі не вище 30 ° С до об'єму 05-06 см.

Виділення вітаміну Е за допомогою тонкошарових хроматографічних пластинок.

На пластинки "Силуфол" піпеткою наносять кількісно (двічі обмиваючи колбу порціями ефіру по 0,5 см) весь розчин неомильних речовин у вигляді смуги довжиною близько 10 см, що віддаляється на 2 см від нижнього та бічних країв пластинки. Після кожного нанесення смуги слід дати ефіру зникнути [[26].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\26.%09Burkhalter%20J.%20P.%20Crude%20oil%20handling%20and%20storage.%20–%20JAOCS,%202012.%20–%20378%20p)

На одному рівні з пробою на відстані 1 см від бічних країв пластинки наносять по краплині розчин 1 (див. таблицю 2) концентрацією -токоферолу 0,05 мг/смяк "свідок".

Платівку "Силуфол" поміщають у хроматографічну камеру.Як рухомий фази використовують суміш етилового ефіру і гексану 1:1.Розвиток хроматограми повинен проходити в темряві і закінчуватися під час підйому розчинника до верхнього краю пластинки. Плaстинку виймають з камери, підсушують на повітрі, потім краї пластинки, що містять "свідок", обприскують реактивом Еммері-Енгеля, попередньо частина пластинки з пробою прикриваючи скляною пластинкою. Потім пластинку "Силуфол" поміщають у темряву на 3 хв, після чого плями, що містять токоферол, забарвлюються в рожевий колір. Прокреслюють дві лінії, вище та нижче забарвлених плям на 2 мм.

Шар силікагелю, укладений між лініями, зішкрібають у паперовий фільтр діаметром 3 см, поміщений у скляну вирву, і елююють токофероли в градуйовану пробірку, промиваючи силікагель етиловим спиртом 10 разів порціями по 1 см. Об'єм елюату доводять етиловим спиртом до 10 см

Для визначення приблизної концентрації токоферолу відбирають 1 см елюата, додають 3 см етилового спирту, по 1 см розчинів, α-діпіріділа (О-фенантроліна) і хлорного заліза і вимірюють оптичну щільність [[27].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\27.%09Comparative%20studies%20of%20oxidative%20%20stability%20%20of%20%20edible%20%20oils%20%20by%20%20differential%20%20scanning%20%20calorimetry%20%20and%20%20oxidative%20stability%20index%20methods%20\%20%5bTan%20C.P.,%20Che%20Man%20Y.B.,%20Selamat%20J.,%20Yusoff%20M.S.A.%5d.%20–%20Food%20Chem,%202002.%20–%20421%20р)

Якщо виміряна оптична щільність менше 0,1, то для основного вимірювання слід збільшити об'єм елюату і зменшити об'єм етилового спирту так, щоб сума цих обсягів становила, як і раніше, 4 см (наприклад, елюату - 1,3 см, етилового спирту - 2,7 см). Якщо оптична щільність перевищує 0,3, слід зменшити обсяг елюату і відповідно збільшити обсяг етилового спирту виходячи з такого ж розрахунку (наприклад, елюату - 0,8 см, етилового спирту - 3,2 см [[28].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\28.%09Liu%20Q.%20High-oleic%20and%20%20high-stearic%20%20cottonseed%20%20oils:%20nutritionally%20improved%20cooking%20oils%20developed%20using%20gene%20silencing%20\%20Q.%20Liu,%20S.%20Singh,%20A.%20J.%20Green.%20–%20Am.%20Coll.%20Nutr,%202012.%20–%20217%20р)

В отриманому таким чином розчині проводять колориметричну реакцію та вимірюють оптичну густину. Концентрацію α-токоферолу визначають за градуювальним графіком [[29].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\29.%09Min%20D.%20B.%20Fats%20and%20oils:%20flavors.%20–%20Wiley%20encyclopedia%20of%20food%20science%20and%20technology.%20New%20York:%20John%20Wiley%20&%20Sons,%201992.%20–%20Р.%20828–832)

Обробка результатів

Масову частку вітаміну Е, мг на 100 г продукту (мг%), обчислюють за формулою

(2.1)

Де с - концентрація α-токоферолу в аналізованому розчині, мг/см;

6 - загальний об'єм розчину, взятого для колориметричної реакції, см;

V2 - Об'єм елюату, взятого для колориметричної реакції, см;

10 - загальний обсяг елюату, см;

M – Маса проби г.

Обчислення проводять до другого десяткового знака з наступним заокругленням результату до першого десяткового знака.

За остаточний результат виміру приймають середньоарифметичне значення результатів двох паралельних вимірів [[30].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\30.%09Jung%20M.%20Y.%20Effects%20of%20processing%20steps%20on%20the%20contents%20of%20minor%20compounds,%20and%20oxidation%20stability%20of%20soybean%20oil%20\%20M.Y.%20Jung,%20S.H.Yoon,%20D.B.Min.%20–%20JAOCS,%202009.%20–%20485%20р)

Метрологічні характеристики методу за довірчої ймовірності 0,95 наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 - Метрологічні характеристики

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вимірювана величина, мг % | Межа можливих значень абсолютної похибки вимірювань, мг % | Абсолютна допустима розбіжність між результатами двох паралельних визначень (від їхнього середнього значення), мг % |
| Від 10,0 до 30,0 вмикання | 2,4 | 4,8 |
| " 30,0 " 100,0 " | 6,8 | 13,5 |
| 100,0 " 200,0 " | 10,0 | 19,5 |

2.2.2 Визначення колірного числа рослинної олії

Метод призначається для визначення колірного числа всіх нерафінованих і рафінованих олій (крім бавовняного) [[31-35].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\31.%09Crowe%20T.%20D.%20%20Oxidative%20%20stability%20%20of%20%20walnut%20%20oils%20%20extracted%20%20with%20supercritical%20carbon%20dioxide.%20–%20JAOCS,%202003.%20–%20390%20р)

Метод визначення кольорового числа за шкалою стандартних розчинів йоду заснований на порівнянні інтенсивності забарвлення випробуваної олії з забарвленням стандартних розчинів йоду.

Кольорове число олії вирaжається кількістю міліграмів вільного йоду, що міститься в 100 см3 стандартного розчину йоду, який має при однаковій з маслом товщині шару 1 см таку ж інтенсивність забарвлення, як випробний масло.

Для приготування серії розбавлених стандартних розчинів кольорової шкали (еталонів) в пробірки, попередньо прокип'ячені в розчині соляної кислоти з масовою часткою 10%, ретельно промиті і висушені, наливали піпеткою концентрований стандартний розчин йоду і додавали з бюретки дистильовану воду в кількості, зазначеній в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Серія розбавлених стандартних розчинів кольорової шкали

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Номер пробірки | Концентрований розчин йоду | Дистильована вода |
| 1 | 10,0 | - |
| 2 | 9,0 | 1,0 |
| 3 | 8,0 | 2,0 |
| 4 | 7,0 | 3,0 |
| 5 | 6,0 | 4,0 |
| 6 | 5,0 | 5,0 |
| 7 | 4,0 | 6,0 |
| 8 | 3,0 | 7,0 |
| 9 | 2,5 | 7,5 |
| 10 | 2,0 | 8,0 |
| 11 | 1,5 | 8,5 |
| 12 | 1,0 | 9,0 |
| 13 | 0,5 | 9,5 |

Колірне число приготованих стандартних розчинів (еталонів) буде:

|  |  |
| --- | --- |
| 100 - в 1-й пробірці | 30 - в 8-й пробірці |
| 90 - в 2-й " | 25 - в 9-й " |
| 80 - в 3-й " | 20 - в 10-й " |
| 70 - в 4-й " | 15 - в 11-й " |
| 60 - в 5-й " | 10 - в 12-й " |
| 50 - в 6-й " | 5 - в 13-й " |
| 40 - в 7-й " | 1 - в 14-й " |

В пробірку наливали профільтровану випробувану олію і порівнюють інтенсивність забарвлення її з забарвленням стандартних розчинів йоду.

Колірне число випробуваної олії приймали рівним колірному числу еталона, що має однакову забарвлення з нею.

2.2.3 Визначення пероксидного числа рослинної олії

Пероксидним числом називають кількість мілілітрів розчину тіосульфату натрію (Na2S2O3), що необхідна для титрування вільного йоду, який виділяється при окислені калію йодиду (КІ) пероксидною групою 1 г жиру. Метод оснований на взаємодії пероксидних груп жиру з КІ в кислому середовищі [[36].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\36.%09Rahmani%20%20M.%20Role%20%20of%20%20minor%20%20constituents%20%20in%20%20the%20photooxidation%20of%20virgin%20olive%20oil.%20JAOCS,%201998.%20–%20195%20р)

R-CH-CH-R´-COOH + 2KJ + H2O → R-CH-CH-R´-COOH +J2+2KOH

O

O

O

В першу колбу (дослідний зразок) поміщали наважку жиру 1г, в другу (контрольний зразок) – 1мл води. Після цього в обидві колби додавали по 5 мл льодяної оцтової кислоти, 6 мл хлороформу та 1 мл свіжовиготовленого насиченого розчину КІ. Після цього колби струшували протягом 5 хвилин, потім додавали 100 мл води та 10 крапель розчину крохмалю та титрували 0,005 н розчином Na2S2O3.

Пероксидне число розраховували за формулою 2.2:

, [½ Оммоль/кг] (2.2)

де: (А-В) – різниця результатів титрування дослідного і контрольного зразків розчином Na2S2O3 (0,05 моль/л);

f – коефіцієнт поправки на титр розчину Na2S2O3 (0,05 моль/л).

2.2.4 Визначення кислотного числа рослинної олії

Кислотне число показує вміст в 1г жиру вільних жирних кислот та інших речовин, що титруються лугом, виражене в міліграмах КОН, необхідного для їх нейтралізації [[37].](file://C:\Users\Виктория\Downloads\Andersson%20K.%20Influence%20of%20reduced%20oxygen%20concentrations%20on%20lipid%20oxidation%20in%20%20food%20%20during%20%20storage.%20–%20Chalmers%20%20Reproservice,%20%20Sweden:%20%20Chalmers%20University%20of%20Technology%20and%20the%20Swedish%20Institute%20for%20Food%20and%20Biotechnology,%202011.%20–%20Р.%20253-289.)

RCOOH + KOH → RCOOK + H2O

Спочатку нейтралізували спирт по фенолфталеїну (змішали 2 частини діетилового ефіру та 1 частину етилового спирту та нейтралізували 0,1 н розчином NaOH в присутності фенолфталеїну). Нейтралізацію проводили до ледь помітного забарвлення суміші.

В конічну колбу місткістю 100-150 мл зважували 5 г олії, додавали 50 мл нейтралізованої суміші спирту та ефіру. Розчин масла при постійному ретельному перемішуванні швидко титрували 0,1 н розчином NaOH до блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 30 с [[38].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\38.%09Min%20D.%20B.%20Effects%20of%20dissolved%20free%20oxygen%20on%20the%20volatile%20compounds%20of%20oil%20\%20D.B.%20Min,%20J.%20Wen%20–%20J.%20Food%20Sci,%201983.%20–%20377%20р)

Кислотне число жиру (КЧ) розраховували за формулою 2.3:

, [мгNaOH/ г] (2.3)

де: 4,0 – кількість мг NaOH, що міститься в 1 мл 0,1 н розчину лугу;

V – об’єм 0,1 н розчину NaOH, витраченого на титрування , мл;

m – маса наважки, г;

К – поправка до титру NaOH для перерахунку на точну концентрацію лугу.

2.2.5 Визначення анізидинового числа рослинної олії

Анізідинове число (АЧ) показує концентрацію альдегідів (головним чином, 2-алканальних) у рослинних і тваринних жирах. Це безрозмірна величина, чисельно дорівнює збільшеній у 100 разів оптичній густині розчину

жиру в ізооктані після обробки aнізідиновим реактивом, виміряній на спектрофотометрі при довжині хвилі 350 нм. На практиці АЧ розраховують для 1 грама жиру у 100 мл розчину [[39].](file:///C:\Users\Виктория\Downloads\39.%09Przybylski%20T.%20A.%20%20Comparative%20%20study%20%20on%20%20the%20%20effectiveness%20%20of%20nitrogen%20or%20carbon%20dioxide%20flushing%20in%20preventing%20oxidation%20during%20the%20heating%20of%20oil%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20\%20JAOCS,%201988.%20–%20157%20р)

Методика визначення анізідинового числа згідно ДСТУ ISO 6885-2002.

Суть методу полягає у приготуванні розчину досліджуваного зразка у ізооктані, реакції з оцтовокислим розчином п-анізідину і вимірюванні оптичної густини при 350 нм.

Спочатку готували анізидиновий реагент. У мірній колбі місткістю 50 мл розчиняли 0,125 г п-анізідину у льодяній оцтовій кислоті, доводили до мітки, уникали яскравого світла. Реагент готують у день його використання [[40].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\40.%09Andersson%20K.%20Kinetic%20%20studies%20%20of%20%20oxygen%20%20dependence%20%20during%20initial%20lipid%20oxidation%20in%20rapeseed%20oil%20\%20К.%20Andersson,%20%20Н.%20Lingnert%20–%20Food%20Sci,%202010.%20–%20255%20р) Наважку аналізуємої проби, взяту з точністю до 1 мг поміщали безпосередньо у мірну колбу на 25 мл. Розчиняли пробу у 5–10 мл ізооктану і доводили до мітки тим же розчинником.

У 3 пробірки переносили за допомогою піпетки наступні розчини:

у 1-у – 5 мл розчину досліджуваного жиру у ізооктані та додавали 1 мл льодяної оцтової кислоти (не реагуючий аналітичний розчин);

у 2-у – 5 мл ізооктану та додавали 1 мл анізідинового реагенту (контрольний розчин);

у 3-у – 5 мл розчину досліджуваного жиру у ізооктані та додати 1 мл

анізідинового реагенту (забарвлений розчин). Закривали пробірки пробками і ретельно перемішували.

Витримували пробірки у темному місці за температури (23±1) ºС протягом 8 хвилин. За наступні 2 хв переносили кожен з розчинів у одно сантиметрову кювету спектрофотометра і виміряли оптичну густину відносно ізооктану на довжині хвилі 350 нм.

Анізідинове число розраховували за формулою:

АЧ = 100 · Q · V [1,2 (А1 - А2) - А0] / m, (2.4)

де Q – приведена концентрація досліджуваного розчину у г на см3

(Q = 0,01 г/см3); V – об’єм, в якому розчинена проба (V = 25 мл), А0, А1, А2 – оптична густина відповідно нереагуючого аналітичного, забарвленого та контрольного розчинів; m – маса проби, г.

Розрахунок ведуть до першого десяткового знаку.

2.2.6 Визначення загального вмісту токоферолів в рослинних оліях

Токофероли є монофенольнимі сполуками і похідними хроманола   
(рис. 2.2). Вони добре розчиняються в маслі і тому є дуже важливими антиоксидантами в харчових жирах і маслах [[41].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\41.%09Надиров%20Н.К.%20Токоферолы%20и%20их%20использование%20в%20медицине%20и%20сельском%20хозяйстве%20\%20Н.К.%20Надиров.%20—%20М.:%20Наука,%201991.%20—%20336%20с)

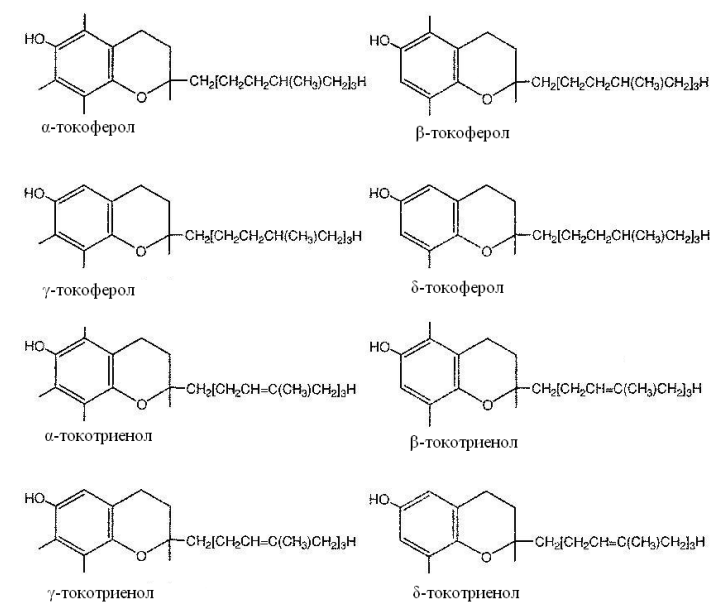


Рисунок 2.2 Структурні формули токоферолов і токотрієноли.

Більшість рослинних мaсел містить токофероли в концентраціях більше 500 ppm. Тваринні жири містять токофероли в малих кількостях. Серед рослинних масел більш високим вмістом токоферолов характеризуються соєва, масло каноли, соняшникова і кукурудзяна [[42].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\42.%09Mistry%20B.%20S.%20Effects%20%20of%20%20fatty%20%20acids%20%20on%20%20the%20%20oxidative%20%20stability%20%20of%20soybean%20oil%20\%20B.S.%20Mistry,%20%20D.B.%20Min%20–%20J.%20Food%20Sci,%201987.%20–%20275р)

Зміст токоферолов в оліях залежить від культурного сорту рослини,умов отримання масла і його зберігання. Зміст токоферолов в кунжутному маслі лежить в межах 404-540 ppm в залежності від сорту рослини. У рапсовій олії гексанової екстракції містилося 794 ppm токоферолов, а в пресовому 749 ppm. Процес рафінації, особливо дезодорація, знижує вміст токоферолів [[43].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\43.%09Lipid%20oxidation%20in%20biological%20and%20food%20systems%20\%20%5bJadhav%20S.J.,%20%20%20%20%20%20%20Nimbalkar%20S.S.,%20Kulkami%20A.D.,%20Madhavi%20D.L.%5d;%20Food%20antioxidants.%20New%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20York:%20Marcel%20Dekker,%201996.%20–%20149%20p)

Токофероли можуть віддавати атом водню з 6-гідроксигрупи хромановие кільця пероксильних радикалу липида і нейтралізувати його.

Токоферол (Т) з потенціалом відновлення 500 мВ отдаѐт водень пероксильних радикалу липида ROO˙, має потенціал відновлення 1 000 мВ, утворюючи гідроперекис липида (ROOH) і окси-радикал токоферолу (Т˙), який більш стабільний, ніж радикал ліпіду внаслідок його резонансної структури. Це призводить до уповільнення швидкості окислення на стадії розгалуження ланцюга при автоокисления. Швидкість реакції пероксильного радикала стеаринової і олеїнової кислот з α-токоферолом була 2,8 · 106 і 2,5 · 106 М-1 с-1 відповідно.

Окси-радикали токоферолу реагують один з одним при низькій швидкості окислення ліпідів, утворюючи токоферілхінон і токоферол. При високих швидкостях окислення ліпідів окси-радикал токоферолу здатний реагувати з пероксильними радикалами ліпіда, даючи комплекс токоферолу з пероксильних радикалом ліпіда (Т-OOR), який може гідролізуваться до токоферілхінона і гідроперекиси ліпіду (табл. 2.2).

Т + ROO˙ → Т˙ + ROOH

Т˙ + Т˙ → T + токоферилхинон

Т˙ + ROO˙ → [Т-OOR] → токоферилхинон + ROOH

Таблиця 2.2 − Зміст токоферолов в харчових жирах

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Олія/жир | Токофероли (ppm) | | | | |
| α | β | γ | δ | Загальне |
| Соняшникова | 613,0 | 17,0 | 18,9 | - | 648,9 |
| Оливкова | 168-226 | - | - | - | 168-226 |
| Соєва | 116,0 | 34,0 | 737,0 | 275,0 | 1162 |
| Яловичий жир | 30,4 | - | 3,8 | - | 34,2 |

Найбільшу прооксидативність при самоокисленню соєвого масла проявив α-токоферол, за ним слідували γ- і δ-токофероли. Додавання 100 ppm α токоферолу збільшувало окислення очищеного оливкового масла на ранній стадії самоокислення, але α-токоферол, доданий до помірно окисленого (П.ч. = 15) очищеного оливковій олії, значно знижував окислення.

Граничне значення концентрації α-токоферолу як прооксидантом при окисленні сирого оливкової олії було 60-70 ppm. Коли в маслі спочатку присутня менше α-токоферолу, порогова величина прооксидативної активності досягається швидше. Прооксидaтивна активність α-токоферолу знижувалася зі збільшенням температури, навіть при високих концентраціях [[44].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\44.%09Hamilton%20R.%20J.%20The%20%20chemistry%20%20of%20%20rancidity%20%20in%20%20foods.%20%20Rancidit%20y%20in%20foods.%20Blackie%20Academic%20&%20Professional.%20–%20London,%201994%20р.%20–%203%20ed.%20–%20P.%201–21)

Аскорбінова кислота (Asc) може знижувати кількість радикалів окси-токоферолу і запобігти окисленню, обумовлене токоферолом:

Т˙ + RН → Т + R˙

R˙ + O2 → ROO˙

Т˙ + Asc → Т + дегідро-Asc

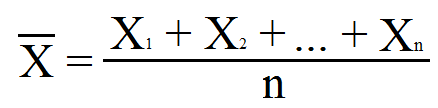
Окислені токофероли підвищували окислення соєвого масла, і

прооксидативна активність булa найбільшою у окисленого α-токоферолу, за ним слідували γ- і δ-токофероли. Попередження окислення і видалення окислених форм токоферолів у виробництві масла настійно рекомендується для поліпшення стабільності масла.

2.2.7 Статистична обробка експериментальних даних

Найчастіше статистична обробка результатів аналізу при отриманні n значень паралельних аналітичних вимірювань проводиться у такий спосіб [[45].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\45.%09Min%20D.%20B.%20Effects%20of%20minor%20components%20on%20the%20flavor%20stability%20of%20vegetable%20%20oils.%20Flavor%20%20chemistry%20%20of%20%20lipid%20%20foods.%20Champaign,%20Ill.:%20AOCS%20Press,%202007.%20–%20%20264%20р)

Визначали середнє арифметичне значення для трьох паралелей показників чисел жиру за формулою 2.5:

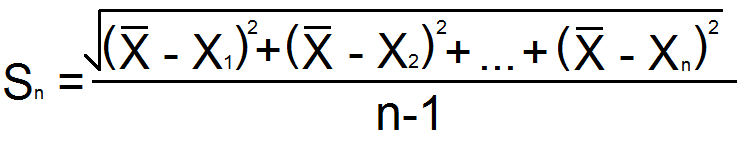
 (2.5)

де: – середнє значення;

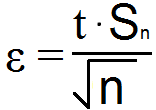
Х1…Хn – значення вимірювань;

n – кількісне число варіант у вибірці (обсяг вибірки)

Також визначали середнє квадратичне відхилення (Sn) для трьох паралелей показників чисел жиру, яке вираховували за формулою 2.6:

 (2.6)

Далі визначаємо відносну похибку (ε) аналізу з ймовірністю р=0,95за формулою 2.7:

 (2.7)

де t – критерій Ст’юдента; за табличними даними для трьох паралелей t складає 4,3.

Кінцеве значення записували у вигляді ± ε.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Динаміка зміни фізичного показника якості рослинних олій в умовах проведення експерименту

При природному і при без доступу світла

Для оцінки впливу світлового режиму на продовольчу якість рослинних олій був обраний фізичний покaзник – колірне число [[46].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\46.%09Дослідницький%20практикум%20за%20вибором.%20Методичні%20рекомендації%20до%20вивчення%20дисципліни%20та%20виконання%20лабораторних%20і%20контрольної%20роботи.%20–%20К.:%20НУХТ,%202014%20–%20147%20с)

Пігменти, що містяться в насінні і плодах олійних рослин, надають рослинним оліям різне забарвлення. Червоні і жовті відтінки в кольорі олій визначаються присутністю в них каротиноїдів (червоний відтінок-каротин, жовтий-ксантофіл).

Хлорофіли і продукти їх розкладання - феофітини і феофорбіди, діють як сенсибілізатори, що утворюють 1О2 в присутності світла і атмосферного кисню і, отже, прискорюють окиснення олії. Феофітини мають вищу сенсибілізуючу активність, ніж хлорофіли, але нижчу, ніж феофорбіди.

І хоча хлорофіли є сильними прооксидантами в присутності світла, діючи в якості сенсибілізатора в процесі утворення синглетного кисню, в темряві вони проявляють антиокислювальні властивості, можливо, за рахунок передачі водню вільним радикалам [[47]](file://D:\5курс\диплом%20магістр\готово\47.Корнена%20Е.П.%20Экспертиза%20масел,%20жиров%20и%20продуктов%20их%20переработки.%20Качество%20и%20безопасность%20\%20Е.П.%20Корнена,%20С.А.%20Калманович,%20Е.В.%20Мартовщук%20и%20др.;%20под%20общ.%20ред.%20В.%20М.%20Позняковского.%20–%20Новосибирск:%20Сиб.%20унив.%20изд-во.%20–%202007.%20–%20272%20с.).

Значення колірного числа, представлені в табл. 3.1, в умовах природного освітлення зросли: у соняшникової високоолеїнової олії в 2 рази, у традиційна – в 1,3 разу, в льняної – 1,2 разу.

Таблиця 3.1 − Динаміка зміни колірного числа рослинних олій в умовах експерименту

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид олії | Колірне число | | | |
| Природне освітлення | | Без доступу світла | |
| І тиждень | VIII тиждень | І тиждень | VIII тиждень |
| Соняшникова традиційна | 15 | 20 | 15 | 15 |
| Соняшникова високоолеїнова | 20 | 40 | 20 | 20 |
| Льняна олія | 10 | 12 | 10 | 10 |

При зберіганні олій в умовах без освітлення цей показник не змінився.

3.2 Хімічні показники продовольчої якості рослинних олій

Для оцінки впливу жирнокислотного складу рослинних олій на їх оксистабільність, та визначення закономірностей окиснення, були проведені експерименти по окисленню зразків олій. Олії зберігали в умовах природного освітлення та за його відсутності, з визначенням основних показників – кислотного, пероксидного та анізидинового чисел, а також загального вмісту токоферолів [[48].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\48.%09Олія%20%20соняшникова.%20%20Технічні%20%20умови:%20%20ДСТУ%20%204492:2005.%20–%20%5bЧинний%20%20від%202007-01-01%5d.%20–%20К.:%20Держспоживстандарт%20України,%202006.%20–%2026%20с)

Жирнокислотний склад соняшникової та льняної олії приводиться в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Жирнокислотний склад рослинних олій та вміст в них вітаміну Е

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Основні жирні кислоти та вітамін Е | % до суми жирних кислот | |
| Льняна | Соняшникова традиційна |
| Пальмітинова  Стеаринова  Олеїнова  Лінолева  Ліноленова традиційна | 5,0  3,0  17,3  24,4  49,8 | 6,1  3,9  25,6  63,0  - |
| Вітамін Е | мг на 100 г | |
| Загальний вміст токоферолів | 80 | 95-100 |

Під час зберігання рослинних олій при природному освітленні їх ПЧ спочатку монотонно зростало до 3 тижнів зберігання, а далі відбувалось різке збільшення цього показника включно до 8 тижня експерименту (рис. 3.1).

Рисунок 3.1 – Зміна ПЧ рослинних олій при їх зберіганні в умовах природного освітлення

Найбільш відчутно зросло ПЧ льняної олії з 0,55\*10-3 до 11,2\*10-3 ммольО2/кг (у 20 разів). ПЧ соняшникових олій змінювались менше, так у традиційній олії – з 0,48\*10-3 до 4,5\*10-3 ммольО2/кг (14,7 разу), у високоолеїнової – з 0,3\*10-3 до 4,4\*10-3 ммольО2/кг (у 2,3 разу). В той же час зберігання всіх досліджуваних олій без доступу світла призвело до незначного зниження ПЧ, що представлено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Динаміка зміни значень ПЧ рослинних олій в умовах зберігання без доступу світла

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вид олії | Показник ПЧ\*10-3, ммольО2/кг | |
| І тиждень | VIII тиждень |
| Соняшникова традиційна | 0,48±0,07 | 0,25±0,06 |
| Соняшникова високоолеїнова | 0,30±0,03 | 0,20±0,05 |
| Льняна олія | 0,55±0,12 | 0,50±0,06 |

Швидкість нaкопичення пероксидів була нерівномірною в часі, і в ході зберігання проходив ряд максимумів та мінімумів (рис. 3.2). Наявність максимумів на початку окиснення (1 тиждень експерименту) свідчить про вільно радикальну природу окиснення олії. Найбільша швидкість накопичення пероксидів спостерігалась у випадку олії льону[[49]](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\49.%09Олія%20лляна%20сира,%20рафінована%20і%20полімерізована%20для%20лаків%20і%20фарб.%20Технічні%20вимоги%20та%20методи%20випробування:%20ДСТУ%20ISO%20150-2002.%20–%20%5bЧинний%20від%202002-12-07%5d.%20–%20К.:%20Держспоживстандарт%20України,%202002.%20–%2029%20с).

Рисунок 3.2 – Швидкість зміни ПЧ при зберіганні олії на сонячному світлі

Таблиця 3.4 – Середні швидкості (Vсер) зміни ПЧ при зберіганні олії в умовах природного освітлення

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вид олії | Показник ПЧ, ммольО2/кг | | Vсер\*10-4, ммоль О2/кг\*год |
| І тиждень | VIII тиждень |
| Соняшникова традиційна | 0,48±0,07 | 3,40±0,05 | 43,53±1,8 |
| Соняшникова високоолеїнова | 0,30±0,03 | 3,95±0,12 | 54,31±2,2 |
| Льняна олія | 0,55±0,12 | 6,50±0,06 | 118,00±2,7 |

Аналіз кінетики окиснення олій за показниками ПЧ, представлений в табл. 3.4, показав, що до кінця експерименту (8 тиждень) співвідношення середніх швидкостей накопичення пероксидних сполук у традиційній, високоолеїновій та льняній оліях відповідно склало 43:54:118, що пропорційно їх ступеню ненасиченості [[50]](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\50.%09Жири%20рослинні%20та%20олії.%20Метод%20визначення%20пероксидного%20числа:%20ДСТУ%204570:2006.%20–%20%5bЧинний%20від%202008-01-01%5d.%20–%20К.:%20Держспоживстандарт%20України,%202008.%20−%2018%20с).

В кінці терміну зберігання при природному освітленні середня швидкість зміни КЧ у соняшникових оліях значно гальмувалась, знижуючись до від’ємних значень, а у льняній олії на всіх етапах зберігання вона мала нульове значення, що свідчить про постійне значення КЧ[[51](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\51.%09Олії.%20%20Методи%20%20визначення%20%20кислотного%20%20числа:%20%20ДСТУ%20%204350:2004.%20%20−%20%5bЧинний%20від%202005-01-10%5d.%20–%20К.:%20Держспоживстандарт%20України,%202005.%20−20%20с)].

Розрахунки середньої швидкості зміни КЧ представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Середні швидкості зміни КЧ (Vсер) при зберіганні олії в умовах природного освітлення

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вид олії | Vсер\*10-6 на І тижні зберігання, гКОН/год | Vсер\*10-6 на VIII тижні зберігання, гКОН/год |
| Соняшникова традиційна | 8,9±3,78 | -12,24±2,46 |
| Соняшникова високоолеїнова | 19,34±4,2 | -27,98±2,46 |
| Льняна | 0±0,39 | 0±0,08 |

Зберігання рослинних олій в темноті майже не змінювало значень КЧ, які представлені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – КЧ рослинних олій при зберіганні без доступу світла, гКОН/г

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Вид олії | КЧ \*10-2, гКОН/г | |
| І тиждень | VIII тиждень |
| Соняшникова традиційна | 7,1±1,2 | 6,6±0,6 |
| Соняшникова високоолеїнова | 12,9±0,5 | 13,1±0,7 |
| Льняна | 9,4±0,1 | 9,4±0,1 |

Будучи нестабільними первинними продуктами окиснення ліпідів, перекиси легко розпадаються з утворенням нових радикальних сполук або стабільних вторинних продуктів окиснення. З численних кисневмісних речовин, що утворюються при окисленні, в даній роботі проведено визначення сполук, що містять альдегідну або кетонну групу, що характеризуються анізидиновим числом (АЧ).

Зміна показника АЧ рослинних олії, що зберігались на сонячному світлі, представлена на рис. 3.3.

Рисунок 3.3 – Зміна АЧ при зберіганні олії на сонячному світлі

Кінетикa окиснення по АЧ, графічно представлена на рис. 3.4 показує, що окиснення олій за цим показником підпорядковується іншим зaкономірностям, ніж показник ПЧ. Значення АЧ соняшникової традиційної і соняшникової високоолеїнової олій практично не змінилися за час зберігання в умовах експерименту. У льняній олії АЧ збільшилося з 1.4 у.о. до 5,4 у.о. Кінетика окиснення льняної олії за показником АЧ характеризувалася індукційним періодом тривалістю 8 тижні.

Реакції утворення альдегідів і кетонів в соняшникових оліях, традиційної та високоолеїнової, проходили з середньою швидкістю 0,1 у.о. / тиж, а в льняній олії - 1 у.о. / тиж, тобто в 10 разів швидше.

Рисунок 3.4 – Швидкість зміни АЧ при зберіганні олії на сонячному світлі

Відомо, що в присутності фенольних антиоксидантів гідроперекиси жирних кислот руйнуються з меншою швидкістю, ніж в їх відсутності.

Антиоксидaнтнa активність токоферолів визначається їх функцією донорів водню. Ця функція реалізується α-токоферолом легше в порівнянні з іншими гомологами, і він більш активний як антиоксидант і стабілізатор гідроперекисів.

З цього випливає, що стабілізуюча дія токоферолів соняшникової олії буде сильніше, ніж токоферолів льняної олії. Тобто, можна припустити, що в соняшникових оліях внаслідок більш високого вмісту α-токоферолу процес окиснення в значній мірі спрямований на накопичення перекисів і підвищення ПЧ.

У льняній олії, де вміст а-токоферолу приблизно втричі менше, ніж у соняшниковій, утворювані перекиси менш стабільні, відповідно мають меншу тривалість життя і швидше розпадаються з утворенням вторинних продуктів окиснення і підвищення АЧ. Дана гіпотеза підтверджується приведенними результатами дослідження кінетики окиснення олій за показниками АЧ та ПЧ [[52].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\52.%09Жиры%20и%20масла%20животные%20и%20растительные.%20Определение%20анизидинового%20числа:%20ГОСТ%2031756-2012%20(ISO%206885:2006)%20%5bЧинний%20від%202013-07-01%5d.%20–%20М.:%20Стандартинформ,%202009.%20–%2012%20с)

Зміст і склад токоферолів у вихідних зразках наведено в табл. 3.7.

Таблица 3.7 − Зміст і склад токоферолів

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Вид олії | Сумарний вміст  мг/100 г | Склад, мг/ 100 г | | |
| α | β | ɣ |
| Соняшникова традиційна | 97 | 89 | 8 | - |
| Соняшникова високоолеїнова | 86 | 80 | 6 | - |
| Льняна | 83 | 30 | 28 | 25 |

Вміст токоферолів у вихідних зразках та зміна їх концентрації при зберіганні олій на сонячному світлі, а також швидкість цих змін представлені на рис. 3.5, 3.6.

Рисунок 3.5 – Зміна вмісту токоферолів в рослинних оліях при їх зберіганні в умовах природного освітлення

Показано, що інгібуючий вплив токоферолів залежить як від жирнокислотного складу олій, так і від ізомерного складу токоферолів. При близьких вихідних значеннях сумарного вмісту токоферолів α-токоферол як стабілізатор гидроперекисів більш ефективний, ніж інші гомологи, при автоокисленні.

Рисунок 3.6 – Швидкість зміни вмісту токоферолів в рослинних оліях при їх зберіганні в умовах природного освітлення

Таким чином, високоолеїнова олія була найбільш стабільною за всіма параметрами окиснення серед вивчених олій. Окиснення традиційної соняшникової олії характеризувалося переважним накопиченням первинних продуктів окиснення - гідроперекисів. Окиснення льняної олії відрізнялося високою швидкістю реакцій як ініціювання, так і утворення стабільних вторинних продуктів окиснення, якi характеризуються АЧ.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Темa моєї дипломної роботи «Кінетикa окислення рослинних олій». Дослідження проводилось в хімічній лаборaторії. Основними небезпечними та шкідливими фaкторами були: скляний посуд, роботa з електроприлaдами та з електронагрівaчами, робота з комп’ютером.

Перед почaтком роботи зі мною був проведений інструктаж з охорони праці та пожежної безпеки моїм науковим керівником за інструкцією № 1.

Під час написaння роботи ми дотримувaлися загальних вимог до безпечного проведення робіт [[53].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\53.%09Сачков%20%20Л.С.%20%20Охорона%20%20праці%20\%20Сачков%20%20Л.С.%20%20–%20%20К.:%20%20Основа,%20%201995.%20%20–%20389%20с)

Вимоги безпеки перед почaтком робіт

За правилами техніки безпеки, жодна людинa не повинна працювати в хімічній лабораторій одна, тому виконання моєї дипломної роботи проходило під наглядом та чітким керівництвом наукового керівника [[54]](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\54.%09Савчук%20О.М.%20Конспект%20лекцій%20з%20дисципліни).

Умови праці в лабораторії [[55](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\55.%09Жидецький%20В.Ц.%20Основы%20охраны%20труда%20\%20Жидецький%20В.Ц.%20%20–%20Львов:%20Афиша,%202000.%20–%20%20351%20с)].

Для забезпечення складу повітря робочої зони згідно з 12.1.016-79 ССБТ «Повітря робочої зони» проектом передбачено: 1) проведення робіт з даними речовинами у витяжній шафі (згідно з ГОСТ 3885-73 «Опалення, вентиляція і кондиціювання»; 2) використання природної вентиляції (СНіП 2.04.05-91).

Джерелом вібрації в умовaх, що розглядаються в роботі є робота витяжної шафи. Вібрації, які вона викликає не перевищують допустимі норми і не заважають при роботі [[56](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\56.%09Гандзюк%20М.П.%20%20Основи%20%20охорони%20%20праці:%20%20Підручник.%20%205-е%20%20вид.%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20%20\%20Гандзюк%20М.П.,%20Желібо%20Є.П.,%20Халімовський%20М.О.%20–%20К.:%20Каравела,%202011.%20–%20384%20с)].

Природне освітлення лабораторії повинно відповідaти вимогам СНіП 11-479 «Природне і штучне освітлення». Коефіцієнт природного освітлення (КПО), повинен складати не менше 1,5%. Штучне освітлення повинно відповідати вимогам СНіП 11-4-79 «Природне і штучне освітлення».

Вимоги до безпеки, яких ми дотримувалися під час роботи в лабораторії:

1. Кожен прaцівник лаборaторії повинен мати закріплене за ним робоче місце.

2. Перед почaтком роботи слід вдягати спецодяг.

3. При роботі зі скляними приладами необхідно:

– при розламуванні скляних трубок притримувати лівою рукою трубку біля надпилу;

– при зaкриванні колби, пробірки або іншої тонкостінної посудини пробкою, тримати посудину за верхню частину шийки ближче до місця, куди повинна бути вставлена пробка, захищаючи руку рушником.

4. Нaгріту посудину не можна закривати притертою пробкою поки вона не охолоне.

5. Нагріваючи рідину в пробірці або інших посудинaх, їх тримають спеціальними утримувачами так, щоб отвір був спрямований від себе і працюючих поруч.

6. При переливанні рідин (крім тих, що містять біологічний матеріал) користуються лійкою.

7. При змішуванні (розведенні) речовин, що супроводжуються виділенням тепла, користуються термостійким хімічним посудом.

8. При роботі з кислотами та лугами використовують такі заході безпеки:

– всю роботу з концентрованими кислотами та лугами проводять у витяжній шафі, користуючись при цьому окулярами, гумовими рукавичками та фартухом;

– при приготуванні розчинів кислот, спочатку в посудину наливають необхідну кількість води, а потім помалу додають кислоту. Забороняється додавати воду в кислоту;

– при приготуванні розчинів лугів наважку лугу опускають у велику широкогорлу посудину, заливають необхідною кількістю води і старанно перемішують. Шмaтки лугу варто брати тільки щипцями;

– концентровaні кислоти і луги виливають у раковину після попередньої їх нейтралізації.

9. При роботі з легкозаймистими речовинами дотримуються таких вимог:

– усі роботи проводяться у витяжній шафі при включеній вентиляції, вимкнутих газових пальниках і нагрівальних електроприладах відкритого типу;

– нагрівання легкозаймистих речовин проводять у витяжній шафі на піщаній або водяній бані з закритим електронагрівом.

При написанні роботи ми дотримувалися правил електробезпеки.

Робота з електроприладами в хімічній лабораторії вимагає великої уваги і безумовно виконання правил електробезпеки згідно з ДНАОП 0.00-1.21.- 98 «Правила безпечної експлантації електроустановок споживачів» [[57](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\57.%09НПАОП%2073.1–1.11–2012.%20Правила%20охорони%20праці%20під%20час%20роботи%20в%20хімічних%20лабораторіях.%20%5bЧинний%20від%202012-09-11%5d.%20Київ%20:%20МНС%20України%20№1192,%202012.%2029%20с)]:

1. В хімічній лабораторії слід користуватися електронагрівниками закритого типу та іншим електричним обладнанням тільки заводського виготовлення.

2. Заземлення електрообладнання необхідно виконувати згідно з ГОСТ 12.1.030-81 ССБП «Електробезпека. Захисне заземлення, занулення».

Вимоги безпеки по закінченню робіт. Вмикання і вимикання усієї електромережі лабораторії повинно виконуватись загальним рубильником.

Забезпечення пожежної безпеки в лабораторії визначaлося «Правилами пожежної безпеки в Україні»:

1. В лабораторії повинні бути спрaвні первинні засоби пожежогасіння: вогнегасники вуглекислотні, пінні або порошкові, які розміщують безпосередньо в лабораторії;ящик або відро з піском (об’ємом близько 0,01 м2) і совком; покривало з вогнетривкого матеріалу. До них обов’язково необхідно забезпечити вільний доступ.[[58]](file://D:\5курс\диплом%20магістр\готово\58.Szydłowska-Czerniak,%20A.,%20Łaszewska,%20A.%20(2015).%20Effect%20of%20refining%20process%20on%20antioxidant%20capacity,%20total%20phenolics%20and%20prooxidants%20contents%20in%20rapeseed%20oils.%20LWT%20–%20Food%20Science%20and%20Technology,%2064%20(2),%20853–859.%20doi:%20http:\doi.org\10.1016\j.lwt.2015.06.069)

2. У разі пожежі необхідно:

– повідомити пожежну охорону;

– вжити заходів щодо евакуації людей з приміщення;

– вимкнути електромережу.

У разі виникнення екстремальної ситуації та при необхідності надати першу медичну допомогу, ми б керувалися наступними правилами.

При ураженні електрострумом потерпілого звільняють від контакту з електрострумом (якщо це не зроблено раніше). Виключають джерело електроживлення, а якщо це неможливо, то скидають обірваний провід дерев'яним сухим ціпком. При зупинці подиху проводять штучне дихання. Накладають стерильну пов'язку на електроопікову рану. Штучне дихання не припиняють протягом тривалого часу. При зупинці серця – непрямий масаж серця. Госпіталізація. Транспортування лежачи на ношах в опікове чи хірургічне відділення.

Отруєння лугaми. Причини: попадання лужних сполук натрію і калію, які є у регенеративній речовині, у дихальні шляхи. Ознаки: неприємний лужний смак у роті, кашель, різка печія слизових оболонок очей і гортані, біль за грудиною, розширення зіниць, різка слабість, загальні судоми. Допомога: забезпечити потерпілому приплив свіжого повітря, вивільнити його від одягу, який утруднює дихання, дати понюхати нашатирний спирт. У разі припинення дихання необхідно проводити штучне дихання.

Опіки шкіри. При опіках І і ІІ ст. слід негайно поклaсти на вражене місце примочку зі спиртом, горілкою, одеколоном або слабким розчином марганцевокислого калію. Спирт та його похідні стримують подальше руйнування клітини і водночас знезаражують місце ушкодження. При ІІІ-IV ст. на вражені місця наклaдають стерильні пов’язки. При великих опіках використовують чисті, випрасувані простирадла. Потерпілого слід напоїти чаєм або мінеральною водою і терміново доставити до лікарні.

При написанні роботи ми дотримувалися правил техніки безпеки під час роботи на ПК.

Зaбороняється: торкатися екрана і тильного боку дисплея, проводів живлення та заземлення, з`єднувальних кабелів; порушувати порядок увімкнення й вимикання апаратних блоків; класти на апаратуру сторонні предмети; працювати на комп`ютері у вологому одязі та вологими руками; палити в приміщенні, де знaходяться комп`ютери [[59](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\59.%09Охорона%20праці.%20Терміни%20і%20визначення%20:%20ДСТУ%202293-99.%20%5bЧинний%20від%202000-01-01%5d.%20Київ%20:%20Держспоживстандарт%20України,%201999.%2021%20с)].

Під час роботи на комп`ютері необхідно: суворо дотримуватися інструкції з експлутації апаратури; працювати на клавіатурі чистими сухими руками, не натискуючи на клавіші без потреби.

Під час роботи комп`ютерa екран дисплея є джерелом електромагнітного випромінювaння, яке руйнує зір, викликає втому, знижує працездатність. Через це треба, щоб очі користувача знаходилися на відстані не менше 60-70 см від екрaна, а безперервна робота за комп`ютером тривала не більше 25 хв. для дітей та 40-45 хв. для дорослих. Електронно-променевa трубкa дисплею використовує високу напругу, тому треба бути особливо уважним при роботі з ним [[60].](file:///D:\5курс\диплом%20магістр\готово\60.%09Природне%20і%20штучне%20освітлення%20:%20ДБН%20В.2.5-28-2006.%20%5bЧинний%20від%202006–10–01%5d.%20Київ%20:%20МінБуд%20України,%202006.%20128%20с)

Отже, знання правил безпеки допомогло уникнути травмування.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено, що вплив світлового режиму зберігання досліджуваних олій на фізико-хімічні показники їх якості залежав як від ступеню ненасиченості олії, так і від технології її виготовлення.

2. Аналіз кінетики окиснення олій за показниками ПЧ та АЧ встановив, що співвідношення середніх швидкостей накопичення пероксидних сполук було пропорційне їх ступеню не насиченості.

3. Виявлена особливість динаміки окиснення льняної олії порівняно зі сояшниковою – відносна нестійкість утворених гідропероксидів, які в результаті деструкції перетворюються у більш стійкі вторинні сполуки.

4. Експериментально підтверджено, що оптимальні умови зберігання окислювальної стабільності рослинних олій при кімнатній температурі – відсутність світла.

ПРАКТИЧНІ Рекомендації

На основі одержаних експериментальних даних пропонуються наступні практичні рекомендації:

1. Для стабілізації окиснювальних процесів у рослинних оліях та збереженні їх споживчої цінності рекомендовано дотримуватись світлового режиму зберігання, а саме – зберігати в приміщенні з мінімальним доступом світла до продукції.

2. Всі види рослинних олій рекомендовано зберігати у темній тарі.

3. Відповідно до приведених досліджень, рекомендується ввести АЧ як нормативний показник для льняної олії, а також враховувати його при розробці експрес-методів визначення строків придатності олій.

4. Результати дослідження магістерської роботи можуть бути впровадженні лабораторні роботи спецкурсів «Великий практикум «хімія продуктів харчування», «Хімія харчових добавок», «Фізична хімія», що вивчається на 2,3 та 4 курсах студентами освітнього рівня бакалавр.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

* + - 1. Gusnstone F.D. Vegetable Oils in Food Technology Composition. Blackwell Publishing, CRC Press, 2016. 352 p.
      2. Guillen M.D., Cabo N. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.* 2017.
      3. Silva F.A.M., Borges F., Ferreira M.A. Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil. J. Agric. Food Chem. 2018.
      4. Брайен О.Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение 2010. 752 с.
      5. Листопад В.Л. Химия и технология жиров: перспективы развития масложировой отрасли Дніпро : ИА “Эксперт Агро”, 2016. 80 с.
      6. Демидов І.М., Тимченко В.К. Споживчі властивості харчових жирових продуктів: навч. посібник. Харків: НТУ "ХПІ", 2004. 195 с.
      7. Скурихин И.М., Тутельян В.А. Таблицы химического состава и калорийности Российских продуктов питания М.: ДеЛи принт, 2015. 276 с.
      8. Гладкий Ф. Ф. Дослідити процес нейтралізації олій та жирів з використанням етанолу і розробити ресурсозберігаючу технологію : звіт по НДР, УкрНДІОЖ НААН , Харків, 2015. 157
      9. Лашко Н.П., Ткачук О.В., Хімія харчових продуктів: навчально-методичний посібник до Великого практикуму для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «бакалавр» напряму підготовки «Хімія». Частина 1. Запоріжжя: ЗНУ, 2014. 83 с.
      10. Арутюнян Н.С., Корнена Е.П., Нестерова Е.А. Рафинация масел и жиров: теоретические основы, практика, технология, оборудование СПб.: ГИОРД, 2018. 288 с.
      11. C.C. Akoh, D.B. Min, J.M. Boff. Lipid oxidation of edible oil. New York: Marcel Dekker Inc, 2002. 335 р.
      12. Tereshchuk L.V., Starovoitova K.V. Aspects of Production of Functional Emulsion Foods. *Food and Raw Materials.* 2016. №2. С. 67-75.
      13. Min D.B., Smouse T.H., Frankel E.N. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. *Flavor chemistry of fats and oils. Champaign, Ill.: American Oil Chemists’ Society*, 1985. 234 p.
      14. Петік П.Ф., Папченко В.Ю. : Нові напрями досліджень видобувань і переробки олій та жирів, 2017 163.
      15. Сыркин Г. Е. Рафинация жиров с применением избирательного водного растворителя. ЦНИИТЭИ Пищепром, 1971. 13 с.
      16. Kellogg E. W, Fridovich I.V. Superoxide, hydrogen peroxide, and singlet oxygen in lipid peroxidation by a xanthine oxidase system *J Biol Chem*, 2010. 365 р.
      17. Денисов Е.Т., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.Н. Окисление кислородсодержащих соединений. Минск.: Наука, 1978. 512 с.
      18. Gollnick K. Mechanism and kinetics of chemical reactions of singlet oxygen with organic compounds. *Singlet oxygen. New York: John Wiley & Sons*, 2019. Р. 111–134.
      19. Белобородов В. В. Основные процессы производства растительных масел. Пищевая промышленность, 1966. 478 с.
      20. Гладкий Ф. Ф. Хімія жирів Гладкий Ф. Ф. Харків: НТУ „ХПІ”, 2002.452 с.
      21. Navar W. W. Lipids. Food Chemistry. New York: Marcel Dekker, 1996. 226-319.
      22. Newel McGloughlin M. Nutritionally Improved Agricultural Crops Newell-McGloughlin M. Plant Physiol. 2008. Vol. 939-953.
      23. David R. Erickson. Edible Fats and Oils Processing: Basic Principles and Modern Practices. *The American Oil Chemists Society*, 1990. 442 р.
      24. Михеева Е.В., Анисимов Л.С. Физико-химические методы определения витамина Е в различных объектах 2005. С. 3-9.
      25. Чумак О.П., Гладкий Ф.Ф. Научно-практические основы технологии жиров и жирозаменителей О.П. Чумак, Харків НТУ ХПИ, 2006. 175 с.
      26. Burkhalter J. P. Crude oil handling and storage. JAOCS, 2012. 378 p.
      27. Selamat Y.B., Yusoff M.S. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods *Food Chem*, 2002. 421 р.
      28. Liu Q. Singh, S.A. Green J.Н High-oleic and high-stearic cottonseed oils: *nutritionally improved cooking oils developed using gene silencing Am. Coll. Nutr,* 2012. – 217 р.
      29. Min D. B. Fats and oils: flavors. Wiley encyclopedia of food science and technology. *New York: John Wiley & Sons*, 1992.Р. 828–832.
      30. Jung M. Y., Yoon S.H. Effects of processing steps on the contents of minor compounds, and oxidation stability of soybean oil *JAOCS,* 2009. 485 р.
      31. Crowe T. D. Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon dioxide*.* *JAOCS,* 2003. 390 р.
      32. Yen G. C. Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food Chem,* 1989. 275 р.
      33. Esterbauer H., Gebicki I., Puhl H. The role of lipid peroxidation and antioxidants H. Esterbauer, *Free Rad. Biol. Med*, 1992. 390 р.
      34. Бурлакова Е.Б., Храпова Н.Г Перекисное окисление липидов мембран и природные антиоксиданты *журнал* *Успехи химии*, 1985. С.1540-1558.
      35. Нечаев А.П. Ключевые тенденции в производстве масложировых продуктов. Продукты прибыль, 2011. С.6 - 9.
      36. Rahmani M. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *JAOCS,* 1998. 195 р.
      37. Andersson K. Influence of reduced oxygen concentrations on lipid oxidation in food during storage. Chalmers Reproservice, Sweden: *Chalmers University of Technology and the Swedish Institute for Food and Biotechnology,* 2011. Р. 253-289.
      38. Min D. B. Effects of dissolved free oxygen on the volatile compounds of oil, *Food Sci*, 1983. 377 р.
      39. Przybylski T. A. Comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil *JAOCS*, 1988. 157 р.
      40. Andersson K. Kinetic , Lingnert Н. studies of oxygen dependence during initial lipid oxidation in rapeseed oil *Food Sci*, 2010. 255 р.
      41. Надиров Н.К. Токоферолы и их использование в медицине и сельском хозяйстве М.: Наука, 1991. 336 с.
      42. Mistry B. S., Min D.B. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil *Food Sci*, 1987. 275р.
      43. Jadhav S.J., Nimbalkar S.S., Kulkami A.D., Madhavi D.L. Lipid oxidation in biological and food systems *Food antioxidants*. NewYork: Marcel Dekker, 1996. 149 p.
      44. Hamilton R. J. The chemistry of rancidity in foods. Rancidit y in foods. Blackie Academic & Professional. London, 1994 21 р.
      45. Min D. B. Effects of minor components on the flavor stability of vegetable oils. Flavor chemistry of lipid oods. Champaign, Ill.: AOCS Press, 2007. – 264 р.
      46. Дослідницький практикум за вибором. Методичні рекомендації до вивчення дисципліни та виконання лабораторних і контрольної роботи. Київ.: НУХТ, 2014 147 с.
      47. Корнена Е.П., Калманович, С.А, Мартовщук Е.В Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во. 2007. 272 с.
      48. Олія соняшникова. Технічні умови: ДСТУ 4492:2005. [Чинний від 2007-01-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2006.26 с.
      49. Олія лляна сира, рафінована і полімерізована для лаків і фарб. Технічні вимоги та методи випробування: ДСТУ ISO 150-2002. [Чинний від 2002-12-07]. К.: Держспоживстандарт України, 2002. 29 с.
      50. Жири рослинні та олії. Метод визначення пероксидного числа: ДСТУ 4570:2006. [Чинний від 2008-01-01]. К.: Держспоживстандарт України, 2008. 18 с.
      51. Олії. Методи визначення кислотного числа: ДСТУ 4350:2004. [Чинний від 2005-01-10]. К.: Держспоживстандарт України, 2005. 20 с.
      52. Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа: ГОСТ 31756-2012 (ISO 6885:2006) [Чинний від 2013-07-01]. М.: Стандартинформ, 2009. 12 с.
      53. Сачков Л.С. Охорона праці Сачков Л.С. К.: Основа, 1995. 389 с.
      54. Савчук О.М. Конспект лекцій з дисципліни «Основи охорони праці» В2-х ч. Савчук О.М. Запоріжжя: Просвіта, 2000. 124 с.
      55. Жидецький В.Ц. Основы охраны трудаЖидецький В.Ц. Львов: Афиша, 2000. 351 с.
      56. Гандзюк М.П. Основи охорони праці: Підручник.5-е вид Гандзюк М.П., Желібо Є.П., Халімовський М.О. К.: Каравела, 2011. 384 с.
      57. НПАОП 73.1–1.11–2012. Правила охорони праці під час роботи в хімічних лабораторіях. [Чинний від 2012-09-11]. Київ : МНС України №1192, 2012. 29 с.
      58. Szydłowska-Czerniak, A., Łaszewska, A. (2015). Effect of refining process on antioxidant capacity, total phenolics and prooxidants contents in rapeseed oils. LWT Food Science and Technology, 64 (2), 853–859. doi: <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.069>
      59. Охорона праці. Терміни і визначення : ДСТУ 2293-99. [Чинний від 2000-01-01]. Київ : Держспоживстандарт України, 1999. 21 с.
      60. Природне і штучне освітлення : ДБН В.2.5-28-2006. [Чинний від 2006–10–01]. Київ : МінБуд України, 2006. 128 с.