



DOI: 10.32782/2220-8674-2024-24-1-8

УДК 665.2-021.4

Д. В. Нашанський¹,
І. М. Демидов², д.т.н.,
А. О. Демидова³, д.т.н.

ORCID: 0009-0005-4208-6185

ORCID: 0000-0001-5854-0833

ORCID: 0000-0002-4714-3450

¹ПрАТ «Нововодолазький молокозавод»²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»³Таврійський державний агротехнологічний університет імені Дмитра Моторного

e-mail: anastasiia.demydova@tsatu.edu.ua, тел.: +380661799716

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОКИСНЕННЯ ЖИРУ В ТВЕРДОМУ СТАНІ

Анотація. Особливості окиснення жирів в твердій фазі досліджені суттєво менш ретельно порівняно з окисненням рідких жирів. Представлений в цій статті матеріал може доповнити уявлення про цей процес. В результаті досліджень виявлено, що головну роль (найвірогідніше) при цьому відіграло сонячне світло (навіть коли воно розсіяне). Глибина окиснення дуже залежить від відстані між поверхнею твердого жиру та шарами в глибині дослідного зразку. Ця різниця спостерігається до глибини 50 мм, в шарах, що знаходились на більшій відстані від поверхні жиру, окиснення не зафіксовано. В умовах окиснення жиру в присутності сонячного світла, при низьких температурах (-12 °C) в поверхневому шарі дослідного зразку жиру швидкість процесу окиснення несподівано велика (від 0,10 до 12,91 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг за 3 доби зберігання). Тобто доведено, що жир у твердому стані при наявності денного світла може окиснюватись з досить великою швидкістю навіть при низьких температурах (-12 °C), окиснення відбувається переважно у поверхневих шарах, а використані антиоксиданти майже не захищають поверхневі шари твердого жиру від окиснення.

Ключові слова: твердий жир, окиснення, низька температура, швидкість процесу, сонячне світло, поверхневий шар, плівка, поліетилен, антиоксидант, шар, глибина.

Постановка проблеми. Особливості окиснення жирів в твердій фазі досліджені не надто ретельно і публікацій на цю тему досить небагато. Необхідно встановити, чи дійсно, поширені для рідких жирів методи захисту від окисного псування доцільно застосовувати для жирів у твердому стані, а також дослідити ефективність методів захисту, поширених для твердих жирів. Представлений в цій статті матеріал може доповнити уявлення про особливості процесу окиснення жирів в твердій фазі.



Аналіз останніх досліджень. Окислення жирів є однією з основних причин погіршення якості харчових продуктів (1). Роль твердих жирів у харчуванні людства є значною, вони використовуються як кулінарні, кондитерські жири в хлібоборошняних, кондитерських виробках, морозиві як самостійна їжа (шоколад, масло, спред) тощо (2). Окислення жиру – природний процес, який відбувається між молекулярним киснем і ненасиченими жирними кислотами через вільнорадикальний ланцюговий механізм. Первинними продуктами окислення завжди є гідропероксиди. Однак вони досить нестійкі і розкладаються на побічні продукти, до яких належать альдегіди, кетони, спирти, епоксидні сполуки і кислоти. Продукти вторинного окиснення викликають неприємний запах і присмак жирів. На швидкість окислення ліпідів впливає багато факторів, включаючи ступінь ненасиченості жирних кислот, тип і концентрацію прооксидантів і антиоксидантів, а також фізичний стан харчової системи (3,4). Окрім цього процесу, відомого як автоокиснення, на жири може впливати фотоокиснення (під дією світла або інших променів). Під дією води відбувається розщеплення жирів з виділенням жирних кислот, що теж певною мірою пришвидшує окиснення. Тобто також світло, рівень вологості слід віднести до важливих причин окиснення жирів (5,6).

Відомо, що тверді жири окиснюються більш повільно за рідкі через їхню більшу насиченість (7). Окислення жирів у твердому стані починається на поверхні жиру, де є прямий контакт із киснем. Зовнішні шари жиру окиснюються першими, утворюючи пероксиди та вільні радикали. Після того як зовнішній шар накопив продукти окиснення, кисень і радикали, що утворилися, проникають глибше, зачіпаючи більш внутрішні шари. У той самий час окиснені продукти з поверхневих шарів можуть діяти як каталізатори, прискорюючи процес у сусідніх областях (8). У міру поглиблення процесу окиснення, кисень і радикали продовжують проникати вглиб жирової маси. Однак швидкість цього процесу зменшується в міру віддалення від поверхні, оскільки доступ кисню стає обмеженим. Зрештою, окиснення призводить до утворення різних вторинних продуктів (наприклад, альдегідів, кетонів, кислот), які можуть мігрувати вглиб жиру, змінюючи його властивості (9).

Формулювання мети статті (постановка завдання). Провести порівняльне дослідження кінетики окиснення твердого жиру.

Завдання:

- 1) дослідити швидкість окиснення твердих жирів за різних температур окиснення;
- 2) дослідити вплив сонячного світла на процес окиснення твердих жирів;



3) дослідити вплив антиоксиданту на гальмування процесу окиснення твердих жирів.

4) дослідити результат окиснення на різному відстані від поверхні бруску твердого жиру.

Основна частина. Одержані результати є, в певній мірі, результатами пасивного експерименту. Так при зберіганні твердого жиру, який являв собою суміш тваринних жирів (головним чином яловичого та свинячого) було помічено, що при зберіганні цього жиру на відкритому повітрі (за межами приміщення, температура зберігання під час досліджень дорівнювала -12°C) під дією розсіяного сонячного випромінювання продукти окиснення жиру накопичуються з незвично великою швидкістю. Зверху жир був накритий плівкою певного типу та діаметру. Досліджувались зміни у поверхневих шарах жиру, які знімалися у вигляді стружки на глибину 10 мм.

При цьому в поверхневих шарах жиру за короткий термін помітно зростав вміст продуктів окиснення, який фіксувався за допомогою пероксидного числа - ПЧ (ммоль $\frac{1}{2}\text{O}/\text{кг}$), визначався у відповідності з офіційним методом AOCS Cd 8b-90 (AOCS, 2017), відповідає ДСТУ ISO 3960 –2001 «Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання пероксидного числа». Досить незвичним є сам факт накопичення пероксидних сполук за такий короткий проміжок часу і за таких низьких температур. Особливо, якщо звернути увагу на жирнокислотний склад цього жиру. Жирнокислотний склад зразка твердого жиру наведено в табл.1, характеризується високим вмістом насичених та мононенасичених жирних кислот, що притаманно тваринним жирам.

Здатність до окиснення є не зовсім звичною, бо такі зразки жиру, з таким низьким вмістом ненасичених жирних кислот, як вважається (10,11), характеризуються повільним окисненням. Незвичність з'явлення та накопичення пероксидних сполук проявляється і в тому, що температура реакції була надто низька і в умовах відсутності сонячного випромінювання, як нами було зафіксовано раніше, пероксидні сполуки накопичуються зі значно меншою швидкістю.

В подальших дослідженнях ми спостерігали зміни в поверхневих шарах твердого жиру за показником ПЧ. Також при дослідженні зразків жиру було встановлено, що показник ПЧ жиру сильно залежить від відстані з поверхні зразку до його внутрішніх шарів. Для дослідження залежності зростання ПЧ від відстані з поверхні до більш глибоких шарів жиру використовували спеціальний пристрій. Цей пристрій дозволяв зрізати шари дослідного зразка жиру товщиною $3\text{мм} \div 5\text{мм}$. При цьому було встановлено, що показник ПЧ зразка жиру падає при зберіганні від самої поверхні, де показник ПЧ максимальний, до внутрішніх шарів, де ПЧ жиру дорівнює показнику



ПЧ, з яким жир закладали на зберігання. Максимальна різниця між ПЧ в поверхневому

Таблиця 1

Жирнокислотний склад дослідного зразка твердого жиру

	Найменування жирної кислоти	Вміст жирної кислоти, % від загальної кількості
C10:0	капринова	0,05
C12:0	лауринова	0,12
C14:0	міристинова	1,20
C15:0	пентадеканова	0,08
C16:0	пальмітинова	28,20
C16:1	пальмітолеїнова	1,10
C17:0	маргарінова	0,28
C17:1	гептадеценева	0,13
C18:0	стеаринова	18,00
C18:1	олеїнова	35,00
C18:2	линолева	19,60
C18:3	линоленова	0,18
C20:0	арахінова	0,26
C20:1	ейкозенова	0,35
C20:2	ейкозадієнова	0,21
C20:4	арахідонова	0,12
C22:0	бегенова	0,25

шарі і шарах, глибших за 50 мм може досягати різниці в 15÷16 разів. Було доведено, що окиснення не відбувається в шарах, які знаходяться на відстані від поверхні на глибину 50 мм на більше. ПЧ зразків з цієї глибини на будь-якому терміні зберігання (впродовж 4 діб) дорівнювали ПЧ початкового зразку (до окиснення), тобто 0,19 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг.

При подальших дослідках показник ПЧ досліджували тільки в поверхневому шарі товщиною 10 мм. При цьому декілька шарів, товщиною, меншою за 5 мм до значення товщини 10 мм ретельно перемішували і лише потім визначали показник ПЧ. Значення накопичення ПЧ при зберіганні при низькій температурі та при доступі сонячного випромінювання наведено в табл. 2 та 3.

Найбільш поширеним способом захисту жирів від окисного псування є застосування антиоксидантів. При невеликих дозволених до використання концентраціях (не вище 0,2 мг/кг жиру) синтетичних антиоксидантів, вони можуть гальмувати окислення олій у 2-10 разів, залежно від типу олії та умов зберігання (2-4). В дослідженні



встановлювали кінетику окиснення того ж зразку твердого жиру, якій містив 0,04 % поширеного антиоксиданту «Гріндекс 552». Результати наведено у табл. 3. Вони свідчать про відносно нижчу ефективність у сповільненні окиснення дослідженого твердого жиру, порівняно з відомими показниками пригнічення окиснювальних процесів у рідких оліях (2-4).

Таблиця 2

Дослідження кінетики накопичення пероксидних сполук зразком твердого жиру при його зберіганні за температури -12 °C

Термін зберігання, доба	Значення пероксидного числа, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг				
	Зразки за номерами *				
	1	2	3	4	5
0	0,19 ± 0,06				
1	3,74 ± 0,09	1,64 ± 0,05	3,56 ± 0,04	5,58 ± 0,08	0,52 ± 0,05
2	9,32 ± 0,12	4,56 ± 0,10	4,26 ± 0,08	6,38 ± 0,05	0,73 ± 0,08
3	12,91 ± 0,15	4,63 ± 0,09	4,52 ± 0,18	7,49 ± 0,15	1,37 ± 0,11
4	-	4,72 ± 0,11	5,26 ± 0,13	-	1,37 ± 0,09

* 1 – зразок жиру, упакований в прозорий поліетилен товщиною 10 мкм; 2 – зразок жиру, упакований в поліетилен синього кольору товщиною 45 мкм; 3 - зразок жиру, упакований в прозорий поліетилен товщиною 35 мкм; 4 - зразок жиру, упакований в прозорий поліетилен товщиною 25 мкм; 5 – зразок жиру без доступу світла, зберігався в рідкому стані при 50 °C в склянці Петрі шаром 1÷1,2 мм.

Таблиця 3

Дослідження кінетики накопичення пероксидних сполук зразком твердого жиру, якій містив 0,04 % антиоксиданту «Гріндекс 552» (температура зберігання -12 °C)

Термін зберігання, доба	Значення пероксидного числа, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг		
	Зразки за номерами **		
	6	7	8
0	0,19 ± 0,06		
1	2,23 ± 0,09	3,71 ± 0,11	0,46 ± 0,04
2	3,14 ± 0,10	6,48 ± 0,13	0,54 ± 0,04
3	5,40 ± 0,13	7,14 ± 0,14	0,77 ± 0,06
4	8,24 ± 0,16	9,62 ± 0,14	0,91 ± 0,07

** 6 – зразок жиру, упакований в прозорий поліетилен товщиною 10 мкм; 7 - зразок жиру, підготовлений за рахунок формування в вотаторі, упакований без поліетилену; 8 – зразок жиру, зберігався без доступу світла при 50 °C в рідкому стані в склянці Петрі шаром 1÷1,2 мм.



Не зважаючи на досить невеликий обсяг експериментального матеріалу, цей матеріал дає змогу досить впевнено прийти до деяких заключень. Перш за все, можна заключити, що сонячне випромінювання, навіть розсіяне, впливає на швидкість окиснення жиру в дуже значній (визначній) мірі. Про це явно свідчить різниця між швидкістю окиснення жиру при температурі -12°C і при температурі $+50^{\circ}\text{C}$ (порівняння зразків за номерами 1 та 5, 6 та 8) таблиць 2 і 3. Як видно, не зважаючи на велику різницю в температурі окиснення, швидкість окиснення зразків жиру при низькій температурі, але з доступом денного світла (навіть розсіяного) значно більша за швидкість окиснення жиру при значно вищій температурі але без доступу світла. Виявлено, що навіть додавання антиоксиданту («Гріндекс 552» 0,04%) в кількості близькій до максимально можливої, не досить впевнено захищає жир в цих умовах від окиснення. Також встановлено, що проміні денного світла сприяють окисненню зразків твердого жиру на досить невелику глибину (не більше ніж 50 мм).

Як заключення з цього спостереження можна пропонувати не зберігати жири при доступі денного світла (що є досить банально). Але, якщо вже так сталося, що твердий жир зберігався на вулиці, під дією денного світла, то з такого жиру потрібно видалити поверхневий шар певної товщини (товщина шару, вочевидь, залежить від терміну зберігання, складу жиру та інтенсивності світла) і ці залежності ще потрібно буде досліджувати для жирів різного жирнокислотного складу окремо. Видаливши поверхневий шар жиру, який потрібно відправити або на повторну рафінацію, або на технічні цілі, можна стверджувати, що останній жир (жир більш глибоких шарів) цілком придатний до харчового використання.

Крім того можна заключити, що швидкість окиснення жиру також певною мірою залежить від товщини пакувальної поліетеленової плівки (порівняння зразків 1 і 3, табл. 2) а також його (поліетилену) кольору (порівняння зразків 2 і 3 табл. 2).

Також встановлено, що антиоксидант «Гріндекс 552» доданий до досліджених нами зразків жиру в кількості близькій до максимальної, знижує швидкість окиснення жиру в твердому стані – приблизно в 2,4 рази (зразки 1 та 6 табл. 2,3), у рідкому стані – в 1,5 рази (зразки 5 та 8).

Висновки. Проведене порівняльне дослідження кінетики окиснення твердого жиру.

Жир у твердому стані (тваринний) окиснюється з досить великою швидкістю навіть при низькій температурі (-12°C) за умови наявності денного світла.



Найбільш звичні антиоксиданти, навіть в умовах низької температури (-12°C), але при наявності денного світла, майже не захищають твердий жир (тонкий поверхневий шар) від окиснення.

Жир у твердому стані окиснюється головним чином лише з поверхні, на глибину до 50 мм. Ступінь окиснення тим більша чим ближче шар жиру приближений до кордону між твердим жиром і повітрям.

Список використаних джерел

1. Nieva-Echevarría Bárbara, Encarnación Goicoechea and María D. Guillén. Food lipid oxidation under gastrointestinal digestion conditions: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*. 2020. № 60(3). P. 461–478.
2. Vu T. P., Gumus-Bonacina C. E., Corradini M. G., He L., McClements D. J., Decker E. A. Role of solid fat content in oxidative stability of low-moisture cracker systems. *Antioxidants*. 2022. № 11(11). P. 2139.
3. Schwingshackl L., Bogensberger B., Benčič A., Knüppel S., Boeing H., Hoffmann G. Effects of oils and solid fats on blood lipids: a systematic review and network meta-analysis. *Journal of Lipid Research*. 2018. № 59(9). P. 1771–1782.
4. Demydova A., Yevlash V., Aksonova O., Tkachenko O., Kameneva N. Antioxidant activity of plants extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science & Technology*. 2022. № 16(3). P. 55–64.
5. Abeyrathne E. D. N. S., Nam K., Ahn D. U. Analytical methods for lipid oxidation and antioxidant capacity in food systems. *Antioxidants*. 2021. № 10(10). P. 1587.
6. Zhao Y.C., Shi H.H., Wang C.C., Yang J.Y., Xue C.H. The enrichment of eggs with docosahexaenoic acid and eicosapentaenoic acid through supplementation of the laying hen diet. *Food Chem*. 2021. № 346. P. 12895.
7. Hu, M., & Jacobsen, C. (Eds.). *Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats*. 2016.
8. Manzoor S., Masoodi F. A., Naqash F., Rashid R. Oleogels: Promising alternatives to solid fats for food applications. *Food Hydrocolloids for Health*. 2022. № 2. P. 100058.
9. McClements D. J., Decker E. A. Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science*. 2000. № 65(8). P. 1270–1282.
10. Laguerre M., Bily A., Birtic S. Oxidation of lipids in food. *Lipids and Edible Oils—Properties, Processing, and Applications; Galanakis, CM, Ed*. 2020. P. 243–287.



11. Півень О. М. Технологія стабілізації жирів щодо окиснювального псування. Київ: Аграрна наука НААН, 2021. 124 с.

Стаття надійшла до редакції 01.08.2024 р.

D. Nashchanskyi¹, I. Demidov², A. Demydova³

¹Private joint-stock company Novovodolaz dairy, Ukraine

²National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine

³Dmytro Motornyi Tavria State Agrotechnological University

RESEARCH OF THE FEATURES OF FAT OXIDATION IN THE SOLID STATE

Summary

The peculiarities of the oxidation of fats in the solid phase have been studied significantly less thoroughly compared to the oxidation of liquid fats. The material presented in this article can supplement the idea of this process. As a result of research, it was found that the main role (most likely) will be played by sunlight (even when it is diffused). The depth of oxidation depends greatly on the distance between the surface of the solid fat and the layers in the depth of the test sample. This difference is observed up to a depth of 50 mm, in the layers that were at a greater distance from the fat surface, oxidation was not recorded. In the conditions of fat oxidation in the presence of sunlight, at low temperatures (-12 °C) in the surface layer of a test sample of fat, the speed of the oxidation process is unexpectedly high. In the surface layer of fat, the rate of the oxidation process is unexpectedly high. Thus, for 3 days of storage of solid fat, the peroxide number increased from 0,1 to almost 13 mmol $\frac{1}{2}$ O/kg, and widespread antioxidants do not slow down such oxidation very much. This is a fact that is unusual and surprising. A fairly significant effect on the oxidation process of solid fat is observed when this fat is protected with polyethylene film. At the same time, as it was recorded, the influence of the thickness of such a film and its color becomes quite noticeable. That is, it has been proven that fat in a solid state in the presence of daylight can oxidize at a fairly high speed even at low temperatures (-12 °C), oxidation occurs mainly in the surface layers, and the antioxidants used almost do not protect the surface layers of solid fat from oxidation.

Key words: solid fat, oxidation, low temperature, process rate, sunlight, surface layer, film, polyethylene, antioxidant, layer, depth.