

УДК 378.65.011.56

*S. I. BUKHKALO, O. V. BILOUS, I. M. DEMIDOV***SOME OPPORTUNITIES OF DEVELOPMENTS OIL STABILIZATION TECHNOLOGY AGAINST OXIDATIVE SPOILAGE**

В статті наведені можливості вирішення деяких питань розвитку технології стабілізації рослинних олій від окиснювального псування. Вказані основні складові для визначення залежності між кількістю вилучених антиоксидантів з листя горіху волоського та квітів календули і технологічними параметрами екстракції. Визначено залежності періоду індукції під час ініційованого окиснення соняшникової олії від вмісту та співвідношення рослинних антиоксидантів. Виявлено ефект синергізму антиоксидантів з листя горіху волоського, календули та токоферолами соняшникової олії. Означено, що ступінь ненасиченості жирних кислот, які входять до рослинних олій, не впливає на антиоксидантну активність комплексного рослинного антиоксиданту.

**Ключові слова:** стабілізація до окиснення, інгібітори окиснення, листя горіху волоського, олія оливкова та соняшникова, синергізм, квіти календули.

В статье приведены возможности решения некоторых вопросов развития технологии стабилизации растительных масел от окислительной порчи. Указаны основные составляющие для определения зависимости между количеством экстрагированных антиоксидантов из листьев ореха грецкого и цветов календулы и технологическими параметрами экстракции. Определены зависимости периода индукции при инициированного окисления подсолнечного масла от содержания и соотношения растительных антиоксидантов. Обнаружен эффект синергизма антиоксидантов из листьев ореха грецкого, календулы и токоферолами подсолнечного масла. Отмечено, что степень ненасыщенности жирных кислот, входящих в растительные масла, не влияет на антиоксидантную активность комплексного растительного антиоксиданта.

**Ключевые слова:** стабилизация окисления, ингибиторы окисления, листья ореха волошского, масло оливковое и подсолнечное, синергизм, цветки календулы.

The materials are presented defined correlation between the amount of antioxidants produced from walnut leaves and calendula flowers and technological parameters of an extract. Fixed the dependence of the induction period of triggered sunflower oil oxidation process on the content and value of plant antioxidants. Detected the synergy effect of an antioxidant produced from walnut leaves and calendula flowers and sunflower oil tocopherols. Discovered, that the degree of unsaturation of fatty acids are comprised in plant oils, does not affect the antioxidant activity of plant antioxidant complex. Defined that injecting of complex plant antioxidant together with monoacylglycerols into oil creates the sedimentation-resistant dispersed phase.

**Keywords:** oxidation stabilization, oxidation inhibitors, walnut leaves, sunflower and olive oils, synergy, calendula flowers.

**Introduction.**

We have written this article some development opportunities of oil stabilization technology against oxidative spoilage. Fats and oils to be in contact with oxygen are susceptible to oxidative damage. The deodorized refined oil needs in a special protection against oxidation, because the oil greatly loses its natural oxidation inhibitors, so called tocopherols in using physical refining circuits under the influence of high temperatures [1–7]. Therefore, one of the universal and effective ways to protect oils and fats from oxidation is injection of antioxidants. At the present stage there are produced both synthetic and vegetable antioxidants. Many companies use synthetic antioxidants, taking in view that they give the economic benefits.

**Information about the oxidation of fats.**

Oxidation of fats is a process that leads to a change in organoleptic and physicochemical changes in fatty products. At that, the organoleptic properties worsened, shelf life of products reduced, and the most important is that this product becomes dangerous to consumption.

Atmospheric oxygen is easily soluble in fats. The oxygen dissolved in fats initiates the oxidative processes of especial activity that cannot be prevented during storage of oil enriched by oxygen even in the atmosphere of inert gases. So, in pumping out the molten fats and unloading them from tank vessels it is necessary to use devices preventing the fats from air ingress before their storage. Besides, there should be used the deaeration of fats and oils before storage and in the course of their treatment. However, the deaeration and inert gases cannot always

be applied. For example, when oils are placed in the oxygen-penetrative package together with other products. In these cases, a significant effect is achieved by the use of oxidation inhibitors as well as their mixtures in different ratios. Their actions make themselves evident in the increase of the induction period and reduction of oxidation rate.

At present, the oxidation inhibitors are of great importance. Their use can increase oxidative stability of oils and fats, as well as products, which have fatty components.

Therefore, many researchers all over the world dedicate their research to find ways for protection fats from oxidation. There are studies under the way both the methods for fat protection from contact with oxygen containing in the air and substances being introduced into the fat make it possible to slow down the process of oxidation. At present, one of the most effective solutions to protect fats from oxidation is the introduction of antioxidants into fat content.

Atmospheric oxygen is easily soluble in fats. The dissolved oxygen in fats actively initiates the process of oxidation. It is quite hard for fully unoxidized fats to be affected by atmospheric oxygen action. Early contact of oxygen with such oxidation fats takes place at very low speeds. This period of oxygen action having different duration for various cases is called by induction one. The duration of the induction period depends on the process temperature and the presence of substances that may lengthen or shorten it. The composition of products formed during oxidation of acylglycerols by oxygen, is

complex. The resulting oxidation products are divided into several groups [5]. The first of these are products of decomposition oxidative disrapture mainly acyl unsaturated fatty acids; disrapture of acyl saturated fatty acids is of substantially slower nature.

The second group includes acylglycerols oxidation products containing the same number of carbon atoms, as in primary acylglycerols, but it differs by the composition of additional functional groups containing oxygen, i.e. acyl isomerization products.

The third group includes oxidation products containing polymerized or condensed fatty acids, which can include new oxygen-containing functional groups.

Oxidation products of acylglycerols are also classified into the thermostable and thermolabile ones. The thermally labile are mainly substances containing functional groups of the peroxide nature and to a lesser extent of the hydroxyl and carbonyl groups [6].

Oxidation of acylglycerols is a self-acceleration process, because the first product of oxidation (hydroperoxide) is unstable and leads to the formation of new radicals, i.e. to initiate new oxidation chains and, consequently, increase the speed of process [7].

#### Check by antioxidant activity of the antioxidant for oils of different fatty acid content.

Olive and sunflower oils were used for making study: the olive oil contains the overwhelming majority of monounsaturated fatty acids, and sunflower oil contains the most majority of polyunsaturated fatty acids.

Antioxidant activity of extracts from walnut leaves in relation to oils of the different fatty acid content is assessed by measuring the oxidation induction periods of oils under study in the presence of antioxidant and oxidation initiator presented by device «Oksytest».

The device was engaged in for oxidation and data processing. The process of oxidation was conducted at 70°C. The initiator of process oxidation was the 0,05N solution of azoisobutyronitril in xylene. The composition of the mixture subjected to oxidation was the following: sunflower or olive oil; ethanolic extract of walnut; the 0,05N solution of azoisobutyronitril in xylene; ethylic alcohol. Confirmative experiments were conducted too. The confirmative experiments are the tests conducted under the same conditions, but the mixture to be subjected to oxidation is without the plant extract added. Antioxidant power of the extract is estimated by calculating method for antioxidant activity (AOA) [4] by the formula:

$$AOA = T_1 / T_2$$

where  $T_1$  is the duration of the induction period of the studied mixture, min;

$T_2$  is the duration of the induction period of the control mixture, min.

First, the oxidation of sunflower oil without added Walnut extract was held (confirmative experiment №1), then it was the addition of walnut extract in amount of 0,025% (in terms of dry substance). According to our data the graphs were plotted that are shown in Fig. 1 and Fig. 2. According to the obtained graphs induction periods were defined. With oxidation of sunflower oil with plant extract the induction period was equal to 2675 minutes.

$$AOA = 2675/1426=1,88 \text{ (for sunflower oil).}$$

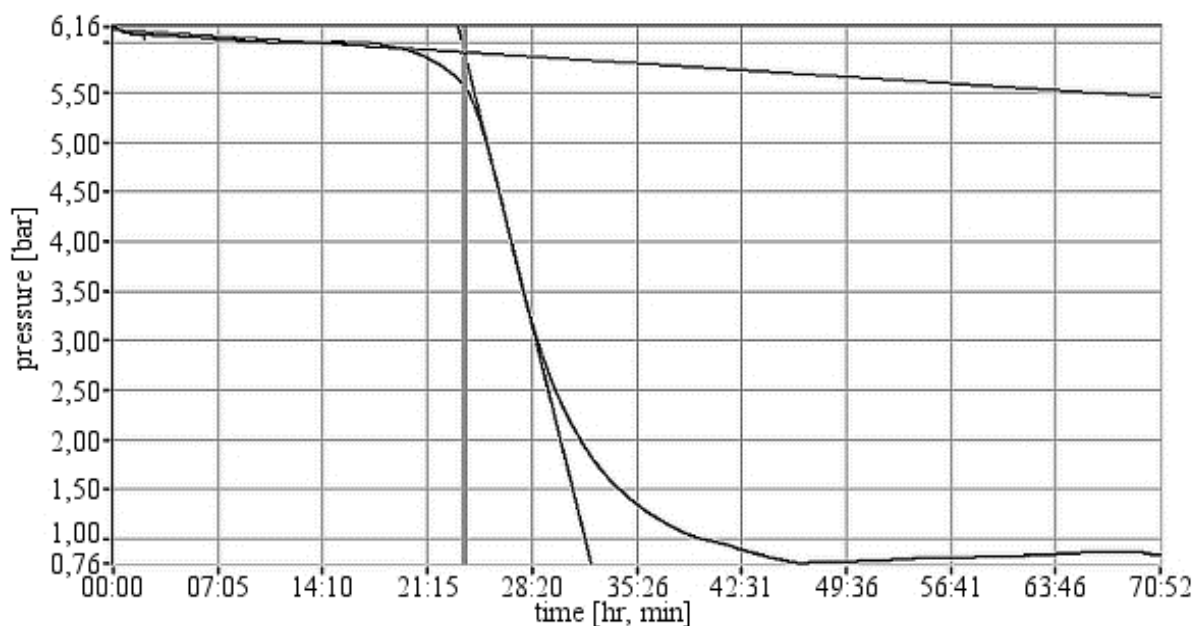


Fig. 1. Oxidation of sunflower oil without antioxidant addition

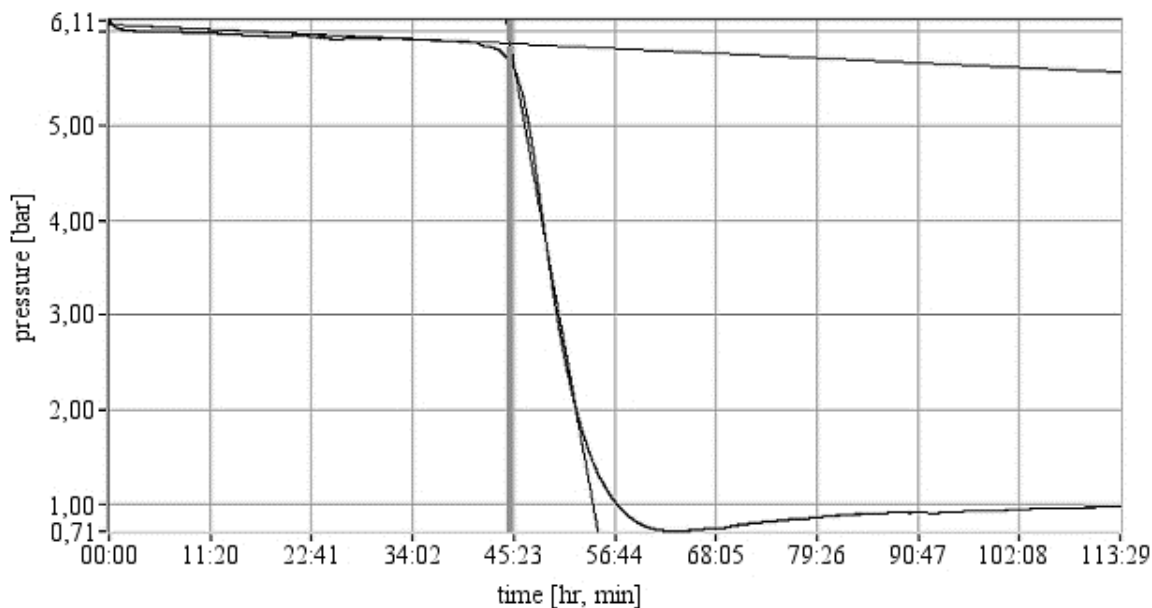


Fig. 2. Oxidation of the sunflower oil with antioxidant addition

The induction period of the confirmative experiment for the sunflower oil was 1426 minutes.

To determine the antioxidant activity of the extract with respect to olive oil, olive oil extract is oxidized without adding the walnut (confirmative experiment №2) and with walnut extract added in amount of 0,025% (in terms of dry substance). According to our data the graphs shown in Fig. 3 and Fig. 4 are built. According to the obtained graphs the induction periods were defined. Induction period of the confirmative experiment for olive oil was equal to 12142 minutes. In oxidizing the olive oil

with plant extract, the induction period was added to 21868 minutes.

$$AOA = 21868/12142=1,80 \text{ (for olive oil).}$$

As seen from the results obtained, the extract developed from the Walnut leaves is able to show inhibitory effect both on the oil with predominance of monounsaturated fatty acids, and the oil with predominance of polyunsaturated fatty acids.

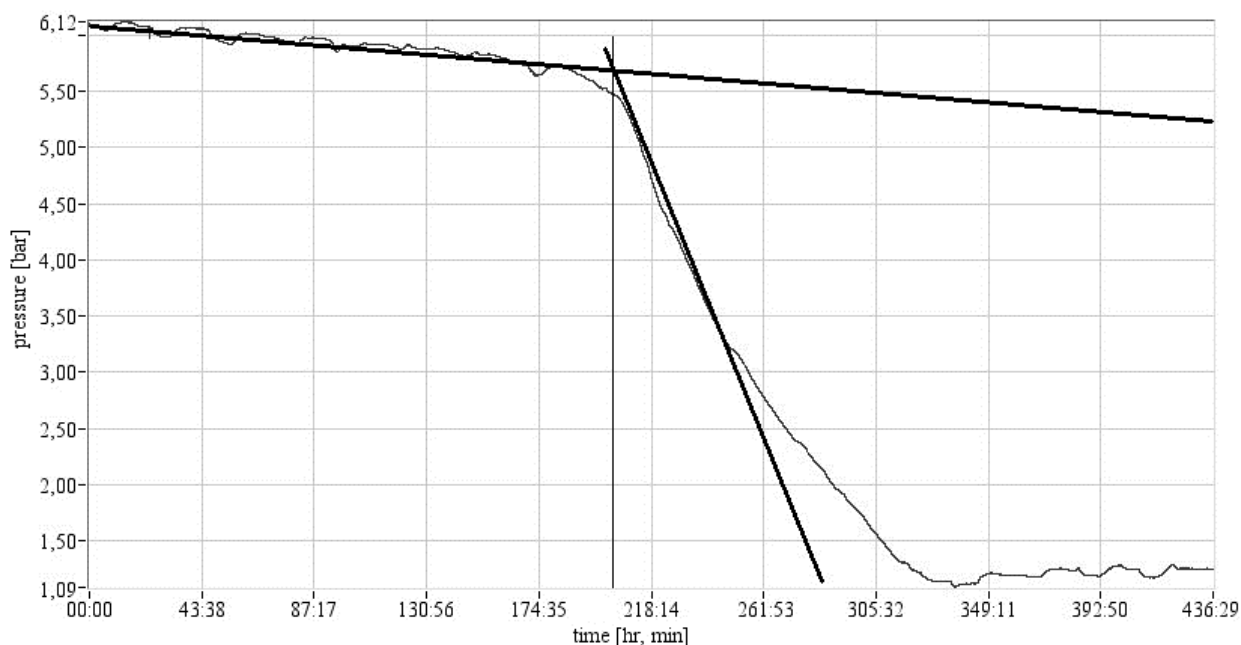


Fig. 3. Oxidation of olive oil without adding the antioxidant

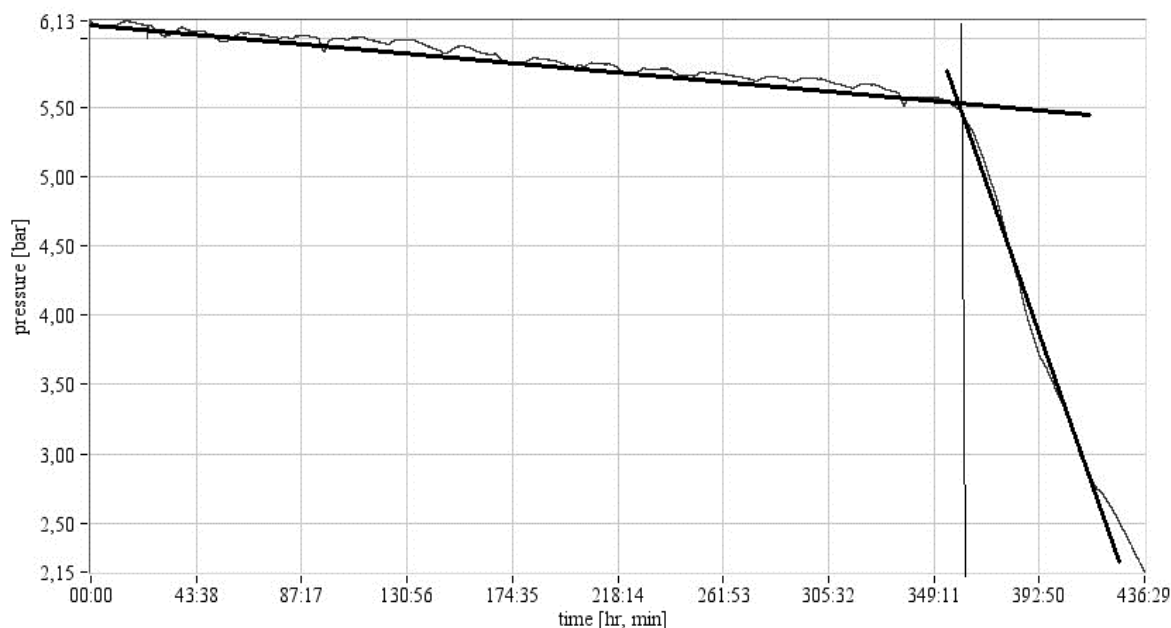


Fig. 4. Oxidation of olive oil with adding the antioxidant

### Conclusion.

This antioxidant activity for both types of the oils is almost identical. The results make it possible to use the developed antioxidant in a wide range of foods containing fat components with fatty acids of varying degrees of unsaturation.

Experimentally and by approximating modeling it was revealed that between antioxidants from walnut leaves and calendula flowers and sunflower oil tocopherols the synergism effect takes place.

As a result of experimental studies it was found that the developed antioxidants slow down the oxidative spoiling of plant oils almost equally and that contain fatty acids of different degrees of unsaturation that allows us to use the antioxidants in a wide range of fat-containing products in which unsaturation of fatty acids is similar to be under study.

It was proposed the implementation for the development and introduction of complex plant antioxidant to sunflower oil.

Based on our studies, it was first:

- established relationship between the number of seized water-ethanol or water-glycerin solutions of antioxidants with walnut leaves and flowers of calendula and technological parameters of extraction;
- defined in the form of the approximation model for the quantitative relationships of the induction period in the course of the initiated sunflower oil oxidation as function of content and ratio of plant antioxidants, including the provision of their joint introduction;
- detected experimentally and theoretically grounded synergism effect of antioxidants with walnut leaves and calendula flowers as to the sunflower oil tocopherols;
- found that the degree of unsaturation of fatty acids as part of the vegetable oils, does not affect the antioxidant activity of the complex plant antioxidant.

### References:

1. О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухвало. Дослідження явища синергізму між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстракту із листя горіху волоського / Вісник НТУ «ХП». – Харків НТУ «ХП», 2014. – № 49(1091). – С. 57–64.
2. О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухвало. Розробка комплексного антиоксиданту із екстрактів листя горіху волоського та календули / Восточно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 1/6(73). – С. 22–26.
3. О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухвало. Антиоксидантна активність екстракта ореха грецького по отношению к маслам различного жирнокислотного состава / Оралдын гылым жаршысы. – 2015. – № 5(136). – С. 90–95.
4. О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухвало. Дослідження синергізму між інгібіторами окиснення екстракту листя горіху волоського та токоферолом / «Сучасні наукові досягнення»:

Матеріали XI Міжнародної науково-практичної конференції, 27 січня – 5 лютого 2015 р. Прага. – Прага: «Edition and Science», 2014. – С. 49–51.

5. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л., БУХВАЛО С.І., ДЕНИСОВА А.С., ДЕМІДОВ І.М., КАПУСТЕНКО П.О., АРСЕНЬЄВА О.П., БІЛОУС О.В., ОЛЬХОВСЬКА О.І. Загальна технологія харчової промисловості у прикладах і задачах (інноваційні заходи). – К.: «Центр учбової літератури», 2016. – 470 с.
6. Білоус О. В. Технологія стабілізації рослинних олій комплексним антиоксидантом: дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук: 02.07.15 / Білоус Олеся Валеріївна. – Харків, 2015 – 206 с.
7. О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухвало. Дослідження властивостей комплексного рослинного антиоксиданта // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: Тези доповідей XXIII Міжнародної науково-практичної конференції, Ч. II (20-22 травня 2015р., X.) / за ред. проф. Сокола Є.І. – X., НТУ «ХП». 315 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. O. V. Bilous, I. M. Demidov, S. I. Buhkalo. Doslidzhennja javishha sinergizmu mizh tokoferolami sonjashnikovoї oliї ta ingibitorami okisnennja ekstraktu iz listja gorihu volos'kogo / Visnik NTU «HPI». – Harkiv NTU «HPI», 2014. – № 49(1091). – P. 57–64. 2. O. V. Bilous, I. M. Demidov, S. I. Buhkalo. Rozrobka kompleksnogo antioksidantu iz ekstraktiv listja gorihu volos'kogo ta kalenduli / Vostochno-evropejskij zhurnalпередovyh tehnologij. – 2015. – № 1/6(73). – P. 22–26. 3. O. V. Bilous, I. M. Demidov, S. I. Buhkalo. Antioksidantnaja aktivnost' jekstrakta oreha grec'kogo po otnosheniju k maslam razlichnogo zhirnokislотного sostava / Oraldyn gylum zharshysy. – 2015. – № 5(136). – P. 90–95. 4. O. V. Bilous, I. M. Demidov, S. I. Buhkalo. Doslidzhennja sinergizmu mizh ingibitorami okisnennja ekstraktu listja gorihu volos'kogo ta tokoferolom / «Suchasni naukovі dosjagnennja»: Materialy NI Mizhnarodnoї naukovo-praktichnoї konferencії, 27 sichnja – 5 ljutogo 2015 r. Praga. – Praga: «Edition and Science», 2014. – P. 49-51. 5. *Tovazhnjans'kij L.L., Buhkalo*

*S.I., Denisova A.C., Demidov I.M., Kapustenko P.O., Arsen'eva O.P., Bilous O.V., Ol'hovs'ka O.I. Zagal'na tehnologija harchovoї promislovosti u prikladah i zadachah (innovacijni zahodi). – K.: «Centr uchbovoї literatury». 2016. – 470 p. 6. Bilous O. V. Tehnologija stabilizacii roslinnih olij kompleksnim antioksidantom: disertacija na zdobuttja naukovogo stupenju kandidata tehnicnih nauk: 02.07.15 / Bilous Olesja Valeriivna. – Harkiv, 2015 – 206 p. 7. O. V. Bilous, I. M. Demidov, S. I. Buhkalo. Doslidzhennja vlastivostej kompleksnogo roslinnogo antioksidanta // Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja: Tezi dopovidej HXIII Mizhnarodnoї naukovo-praktichnoї konferencії, Ch.II (20-22 travnja 2015r., H.) / za red. prof. Sokola C.I. – H., NTU «HPI». 315 p.*

Received 23.05.2017

*Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions*

**Деякі можливості розвитку технології стабілізації олій від окислювального псування / С. І. Бухкало, О. В. Білоус, І. М. Демидов, // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 18(1240). – С. 24–28. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2220-4784.**

**Некоторые возможности развития технологий стабилизации растительных масел от окислительной порчи / С. И. Бухкало, О. В. Белоус, И. Н. Демидов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – Х. : НТУ «ХПІ», 2017. – № 18(1240). – С. 24–28. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2220-4784.**

**Some opportunities of developments oil stabilization technology against oxidative spoilage / S. I. Buhkalo, O. V. Bilous, I. M. Demidov // Bulletin of National Technical University «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2017. – № 18(1240). – p. 24–28. Bibliog.:7 titles. – ISSN 2220-4784.**

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

**Бухкало Світлана Іванівна** – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

**Бухкало Светлана Ивановна** – Phd, candidate of technical sciences, Professor, Department of Integrated technologies, processes and apparatus National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel. : +380673010613; e-mail: [bis.khr@gmail.com](mailto:bis.khr@gmail.com)

**Бухкало Светлана Ивановна** – кандидат технических наук, профессор кафедры интегрированных технологий, процессов и аппаратов, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел.: +380673010613; e-mail: bis.khr@gmail.com

**Білоус Оlesia Валеріївна** – кандидат технічних наук, викладач кафедри фізичного виховання та викладач кафедри органічної хімії, біохімії та мікробіології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: +380963736909; e-mail: [fazia@ukr.net](mailto:fazia@ukr.net)

**Bilous Olesia Valeriivna** – Phd, candidate of technical sciences, Teacher, Department of physical education, Department of organic chemistry, biochemistry and microbiology, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel. : +380963736909; e-mail: [fazia@ukr.net](mailto:fazia@ukr.net)

**Белоус Оlesia Валерьевна** – кандидат технических наук, преподаватель кафедры физического воспитания и преподаватель кафедры органической химии, биохимии и микробиологии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел.: +380963736909; e-mail: [fazia@ukr.net](mailto:fazia@ukr.net)

**Демидов Ігор Миколайович** - доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Технологія жирів і продуктів бродіння»; тел.: (095) 185-32-67; e-mail: [demigon@rambler.ru](mailto:demigon@rambler.ru)

**Demidov Igor Nikolaevich** - doctor of technical sciences, professor, National Technical University "Kharkovsky Polytechnic Institute", Professor of the Department "Technology of fats and fermentation products"; tel.: (095) 185-32-67.

**Демидов Игорь Николаевич** – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры «Технология жиров и продуктов брожения»; тел.: (095) 185-32-67; e-mail: [demigon@rambler.ru](mailto:demigon@rambler.ru).