

## ANTIOXIDANT INHIBITION OF FATTY ACID PEROXIDE OXIDATION

T. Koroliuk, S. Usatiuk, T. Nosenko, M. Gulevata, O. Zadkova  
National University of Food Technologies

|  |  |
|--|--|
| <p><b>Key words:</b><br/><i>Oxidation</i><br/><i>Antioxidants</i><br/><i>Induction period</i><br/><i>Peroxide value</i></p> <hr/> <p><b>Article history:</b><br/>Received 08.04.2014<br/>Received in revised form 21.04.2014<br/>Accepted 15.05.2014</p> <hr/> <p><b>Corresponding author:</b><br/>T. Koroliuk<br/><b>Email:</b><br/>np.nuht@ukr.net</p> | <p><b>ABSTRACT</b></p> <p>The information about natural antioxidant influence on the shelf life of pumpkin and walnut oils is presented in this work. The influence of tocopherols on shelf life of these oils was also studied. The induction period of walnut and pumpkin oils were 28 and 42 days, relatively, at room temperature. The effects of natural antioxidants of propolis flavonoids on the oxidation inhibition were also investigated. The propolis flavonoids had the most pronounced effect on the oxidation inhibition. In this case, the induction period of walnut oil increased to 70 days.</p> |
|--|--|

## ІНГІБУВАННЯ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСНЕННЯ ЖИРНИХ КИСЛОТ АНТИОКСИДАНТАМИ

Т.А. Королюк, С.І. Усатиук, Т.Т. Носенко, М.А. Гулевата, О.С. Задкова  
Національний університет харчових технологій

*У статті наведено результати досліджень впливу природних антиоксидантів на термін зберігання гарбузової і горіхової олій. Досліджено вплив токоферолів на термін зберігання олій (при кімнатній температурі індукційний період для горіхової олії становить 28 діб, для гарбузової — 42 доби), а також вплив природних антиоксидантів прополісу та флавоноїдів прополісу на стабілізацію процесів окиснення горіхової олії. Найбільш ефективно процеси окиснення сповільнюються при додаванні до олій флавоноїдів прополісу, індукційний період для горіхової олії становить 70 діб.*

**Ключові слова:** окиснення, антиоксиданти, індукційний період, пероксидне число.

Окиснення жирів — незворотний процес, запобігти якому неможливо, він може бути лише уповільнений [1]. При зберіганні рослинних олій відбуваються процеси, в основі яких лежать ланцюгові реакції автоокислення ненасичених жирних кислот.

Засоби захисту жирів і олій від окиснення антиоксидантами включають дію нативних антиоксидантів, які містяться в жирах і оліях (токофероли,

фосфатида, каротиноїди та ін.), внесення харчових добавок — інгібіторів окиснення природного походження і введення синтетичних антиоксидантів.

Основні біологічно активні компоненти, що визначають цінність олій, — це поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), фосфоліпіди, токофероли і каротиноїди. Нестабільність олій визначають насамперед ПНЖК, що призводить до їхнього псування і руйнування корисних компонентів. Це не тільки знижує якість олій як функціональних продуктів, але і їхню безпеку, тому проблема подовження строку зберігання олій, у процесі якого не відбуватиметься погіршення їхньої якості, є актуальною.

Токофероли є найбільш активними жиророзчинними антиоксидантами, їх молекули вступають у реакцію взаємодії з пероксидними радикалами, що перериває радикальне окиснення. Серед гомологів токоферолів ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  і  $\delta$ -токофероли) максимальну антиокиснювальну активність мають  $\alpha$ -токофероли. Стабільність олій ефективно збільшується за наявності  $\alpha$ -токоферолу, індивідуальних фосфатидів або їх суміші.

Для отримання олій з підвищеною стійкістю до окиснення при зберіганні актуальним завданням є пошук нешкідливих для організму людини способів консервування, які дозволяють зберегти харчову і біологічну цінність вихідної сировини.

Мета дослідження: визначення впливу токоферолів на стійкість гарбузової і горіхової олій, підбір антиоксидантів природного походження та вивчення їх впливу на термін зберігання олій.

Матеріали і методи. Для дослідження використовували олію з волоських горіхів і насіння гарбуза, отримані шляхом холодного пресування на шнековому пресі з подальшим відстоюванням упродовж 24 годин декантацією.

В отриманих оліях визначали вміст каротиноїдів, фосфоліпідів і вітаміну Е, які виконують роль природних антиоксидантів. Антиоксидантна активність природних ліпідів на 60...70 % обумовлена ефектом синергізму біоантиоксидантів і фосфоліпідів, тому в оліях важливо визначити кількість токоферолів, фосфоліпідів і каротину.

Токофероли — це високомолекулярні циклічні спирти. На відміну від токоферолів, термін «вітамін Е» — загальний для токоферолів і токотрієнолів. Вміст ізомерів токоферолів добре корелює з показником токоферол еквіваленту (вітамін Е еквівалент), який враховує всю групу токоферольних сполук, об'єднаних загальною назвою «вітамін Е» [2].

Вітамін Е визначали згідно з ГОСТ 30417-96 «Масла растительные. Методы определения массовых долей витаминов А и Е». Визначення складу стеролової фракції проводили згідно з ДСТУ ISO 6799-2002 «Жири та олії тваринні і рослинні. Визначення складу стеринової фракції. Газохроматографічний метод». Масову частку фосфоліпідів визначали шляхом виділення їх з олій розчинником з подальшим визначенням фосфору колориметричним методом з використанням молібденовокислого амонію. Каротиноїди визначали згідно з ДСТУ 4305-04.

У таблиці наведено вміст біологічно активних речовин у горіховій і гарбузовій оліях.

Таблиця. Вміст біологічно активних речовин в оліях

| Показники   | Вміст БАР в олії |            |
|---|------------------|------------|
|   | горіховій        | гарбузовій |
| Фосфоліпіди в перерахунку на стеароолеолецитин, % | 0,05             | 1,0        |
| Каротиноїди, мг %                                 | 0,05             | 0,78       |
| Вітамін Е, мг %                                   | 55,8             | 62,1       |
| Стероли, мг %                                     | 0,26             | 0,12       |

З даних, наведених у таблиці, видно, що в гарбузовій олії міститься у 20 разів більше фосфоліпідів, у 15,6 раза більше каротиноїдів і в 1,11 раза більше вітаміну Е, ніж у горіховій. Це дає підстави вважати, що можливе підвищення терміну зберігання гарбузової олії.

Для визначення періоду зберігання горіхової та гарбузової олій зразки витримували у темному місці за кімнатної температури. Через кожних 14 діб відбирали проби і визначали в них пероксидне число згідно з ДСТУ 4570:2006. За критерій оцінювання пероксидного числа було прийнято 10 ммоль  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub>/кг, що відповідає вимогам нормативного документа. При встановленні терміну придатності олій визначали період індукції, тобто відрізок часу, протягом якого пероксидне число практично не змінювалось.

Залежність пероксидного числа у рослинних оліях від тривалості зберігання наведена на рис. 1.

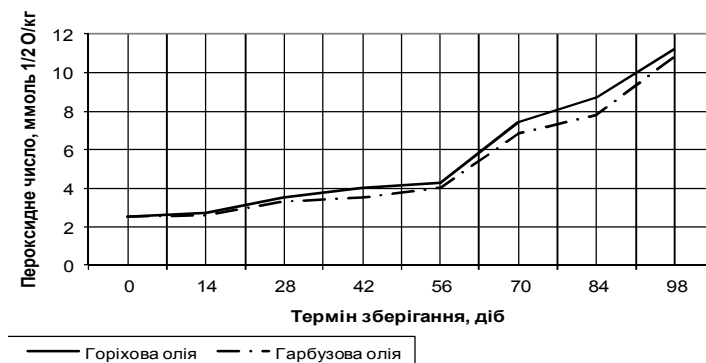


Рис. 1. Динаміка автоокиснення олій за пероксидним числом

З даних, наведених на рис. 1, видно, що індукційний період для горіхової олії становить 28 діб, для гарбузової — 42 доби, при цьому пероксидне число практично не змінюється.

Зазвичай антиокислювачі сповільнюють процеси окиснення ліпідів тільки протягом обмеженого часу. Чим більший індукційний період, який залежить від наявності антиоксиданта, тим ефективніший даний антиокислювач.

Для запобігання процесам окиснення олій додають різні антиоксиданти, роль яких полягає у сповільненні або інгібуванні окиснення. Антиоксиданти, реагуючи з вільними радикалами, окиснюються, від'єднуючи атом гідрогену, з подальшим утворенням стабільних молекулярних продуктів. Після цього

починається збільшення пероксидного числа, особливо це помітно при зберіганні олій протягом 56 діб.

При виборі антиоксидантних речовин, як правило, дотримуються таких вимог: інгібітор повинен бути безпечним для здоров'я людини, не накопичуватись в організмі та не утворювати токсичних речовин під час розпаду. Особливий інтерес викликають продукти бджільництва — прополіс і флавоноїди прополісу [3]. Хімічний склад ідентифікованих флавоноїдів прополісу дозволяє припускати їх високу активність. Усі флавоноїди являють собою ароматичні сполуки з високою кількістю фенольних гідроксильних груп, які мають комплексоутворюючу активність за рахунок оксо- і гідроксильних груп. Головним показником антиоксидантних властивостей флавоноїдів є взаємодія вільної ОН-групи в положенні  $C_3$  з кето-групою піранового кільця, а також наявність дифенольної групи в положенні  $C_3$  і  $C_4$  [4].

При дослідженні впливу прополісу і його флавоноїдів на збільшення терміну зберігання олії виділення флавоноїдів з прополісу проводили за методикою, запропонованою у [5].

Кінетику окиснення олії за показником пероксидного числа (ПЧ) характеризували швидкістю окиснення. Швидкість ( $V_{cp}$ ) окиснення за період зберігання розраховували за формулою:

$$V_{cp} = (C_{кін} - C_{поч}) / t_{екс}, \quad (1)$$

де  $C_{поч}$  — значення показника ПЧ в зразку, який окиснюється;  $C_{кін}$  — значення показника ПЧ в кінці експерименту;  $t_{екс}$  — тривалість експерименту.

Природні антиоксиданти були досліджені з метою ефективного використання їх як інгібіторів окиснення ліпідів рослинних олій. Процеси окиснення характеризували пероксидним числом.

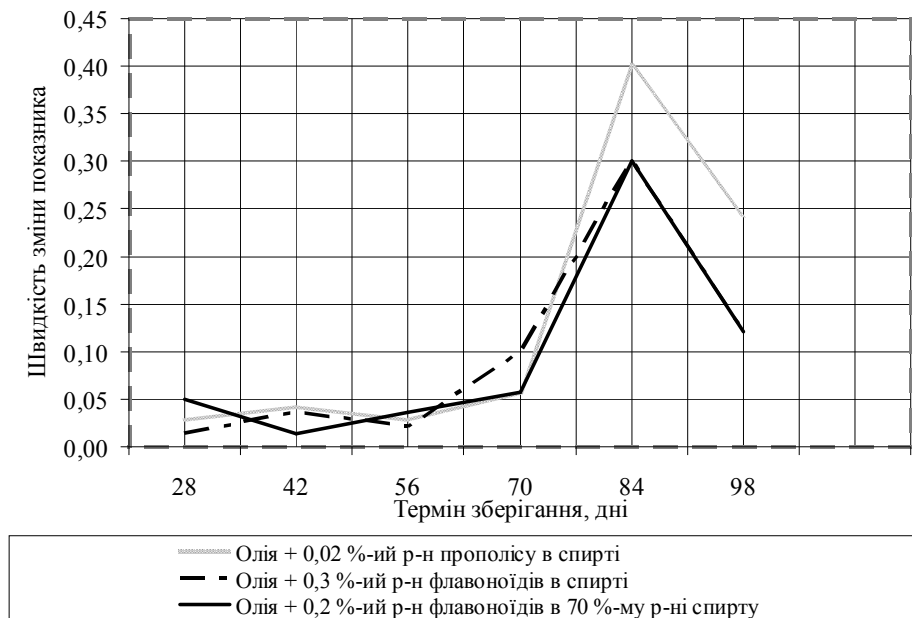


Рис. 2. Визначення швидкості зміни пероксидного числа в горіховій олії

Як інгібітори було обрано 0,02 % розчин прополісу в 70 % розчині спирту і 0,2 %, 0,3 % розчин флавоноїдів в 70 % розчині спирту.

На рис. 2 наведено швидкість зміни пероксидного числа з додаванням антиоксидантів.

На рис. 2 записати так: 0,02 % розчин ..., 0,03 % розчин флавоноїдів у спирті, 0,2 % розчин флавоноїдів у 70 % розчині спирту

З результатів досліджень, наведених на рис. 2, видно, що при додаванні 0,02 % розчину прополісу в 70% розчині спирту до горіхової олії швидкість окиснення її майже не змінюється протягом 56 діб, тоді як додавання інгібітора флавоноїдів дозволяє подовжити термін окиснення до 70 діб. Збільшення швидкості окиснення після 70 діб зберігання свідчить про те, що процес окиснення горіхової олії протікає значно повільніше, ніж при додаванні розчину прополісу в 70% розчині спирту. Це стосується і 0,02 %, і 0,3 % розчинів флавоноїдів. Отже, як антиоксидант рекомендовано додавати в олію 0,2 % спиртовий розчин флавоноїдів прополісу.

### Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено, що індукційний період зберігання олій при кімнатній температурі становить для горіхової олії 28 діб, для гарбузової — 42 доби. Використання 0,2 % розчину флавоноїдів прополісу в 70% розчині спирту дозволяє стабілізувати окиснення ліпідів горіхової олії протягом 70 діб, швидкість окиснення за цей період майже не змінюється.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Прохорова Л. Т. Кинетика окисления некоторых растительных масел при комнатной температуре / Л. Т. Прохорова, Л. Н. Журавлева, Т. П. Люкова // Масложирова промышленность. — 2010. — № 2. — С. 26—30.

2. Kulas E. and Ackmam R. G. Protection of  $\alpha$ -tocopherol in Nonpurified and Purified Fish oil //J. Am. Oil Chem. Soc. —2001. — P.79.

3. Базарнова Ю. Г. Ингибирование радикального окисления пищевых жиров флавоноидными антиоксидантами // Вопросы питания. — 2004. — Т. 73, № 3. — С. 35—42.

4. Pablo R. Salgado, Sara E. Molina Ortiz, Silvana Petruccelli, Adriana N. Mauri, Functional Food Ingredients Based on Sunflower Protein Concentrates Naturally Enriched with Antioxidant Phenolic Compounds, J Am Oil Chem Soc (2012) 89:825 — 836.

5. Хімія жирів: Підручник / за редакцією Ф. Р. Гладкого. — Харків: НТУ «ХГТ», 2002. — 452 с.

## ИНГИБИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ АНТИОКСИДАНТАМИ

Т.А. Королюк, С.И. Усатюк, Т.Т. Носенко, М.А. Гулеватая, А.С. Задкова  
Национальный университет пищевых технологий

В статье представлены результаты исследований влияния природных антиоксидантов на период хранения тыквенного и орехового масел. Иссле-

довано влияние токоферолов на срок хранения масел (при комнатной температуре индукционный период для орехового масла составляет 28 суток, для тыквенного — 42 суток), а также влияние природных антиоксидантов прополиса и флавоноидов прополиса на стабилизацию окисления орехового масла. Наиболее эффективно процессы окисления замедляются при добавлении к маслам флавоноидов прополиса, индукционный период для орехового масла составляет 70 суток.

**Ключевые слова:** окисление, антиоксиданты, индукционный период, пероксидное число.