



2018

НАУКОВІ ПРАЦІ

НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Том 24 № 3

Журнал
«Наукові праці Національного університету харчових технологій»
засновано в 1993 році

КИЇВ ✦ НУХТ ✦ 2018

ANTIRADICAL ACTIVITY OF MUSTARD OIL DURING THE OXIDATION

A. Ukrainets, I. Radziewska, O. Melnyk, V. Pasichnyi
National University of Food Technologies

Key words:

Oil
Oxidative changes
Kinetic parameters of oxidation
Antioxidant activity
Tocopherols
Terpenes

Article history:

Received 11.05.2018
Received in revised form 24.05.2018
Accepted 08.06.2018

Corresponding author:

A. Ukrainets
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The problem of increasing the stability fat-and-oil products is associated with the study of the activity and action mechanism of natural antioxidants which are part of their composition. In order to predict the oxidative stability of fat-and-oil products during storage, antioxidant activity and resistance to oxidation number of oils are determined. The flow of free radical oxidation was investigated at a temperature of $22\pm 2^\circ\text{C}$ and light access. The total effective antioxidants concentration in sunflower, nut, mustard, rapeseed, olive, corn oils and their antiradical activity has been determined by Tsepalov kinetic method. It is shown that the total antioxidants concentration in oils correlates with the total content of tocopherols, which act as inhibitors of chain processes. The dependence of the parameters k_2 and k_7 of the oxidation reaction with molecular oxygen, which characterizes the antioxidant activity of the oils, is determined. It is established that themustard oil slowly accumulates hydroperoxides in the auto-oxidation reaction and has a high total concentration of antioxidants at a level of $25,6 \cdot 10^3 \text{ mol/g}$.

It is shown that the amount of antioxidant activity in pressed mustard oil predominates over the investigated oils, regardless of their previous refining degree. The anti-radical properties of mustard oil are explained by the presence of antioxidants of the phenolic nature: α -pinene and 1, 8-cineole. These antioxidants belong to the class of biologically active substances that bind free radicals, prevent the accelerated oxidation of lipids, and the formation of undesirable oxidation products. The established values of the total effective concentration of antioxidants can be used to predict the oxidative stability of the oils during storage.

DOI: 10.24263/2225-2924-2018-24-3-21

АНТИРАДИКАЛЬНА АКТИВНІСТЬ ГІРЧИЧНОЇ ОЛІЇ В УМОВАХ АВТООКИСНЕННЯ

A.І. Українець, І.Г. Радзівська, О.П. Мельник, В.М. Пасічний
Національний університет харчових технологій

Проблема підвищення стійкості олієжирових продуктів пов'язана з дослідженням активності і механізму дії природних антиоксидантів, що входять

до їх складу. З метою прогнозування окиснювальної стабільності олієжирових продуктів при зберіганні визначено антиоксидантну активність і стійкість до окиснення ряду рослинних олій. Перебіг вільнорадикального окиснення досліджено за температури $22 \pm 2^\circ\text{C}$ і доступі світла. Кінетичним методом Цепалова встановлено сумарну ефективну концентрацію антиоксидантів соняшникової, горіхової, гірчичної, ріпакової, оливкової, кукурудзяної олій та їх антирадикальну активність. Показано, що сумарна концентрація антиоксидантів рослинних олій корелює із сумарним вмістом токоферолів, які виконують роль інгібіторів ланцюгових процесів. Визначено залежність параметрів k_2 і k_7 реакції окиснення молекулярним киснем, яка характеризує антиоксидантну активність досліджуваних олій. Встановлено, що гірчична олія повільно накопичує гідропероксиди в реакції автоокиснення та відзначається високою сумарною концентрацією антиоксидантів на рівні $25,6 \cdot 10^3$ моль/г.

З'ясовано, що за величиною антиоксидантної активності пресова гірчична олія переважає решту досліджуваних олій незалежно від ступеня їх попереднього рафінування. Віднайдено пояснення антирадикальних властивостей гірчичної олій через наявність антиоксидантів фенольної природи: α -пінену та 1,8-цинеолу. Ці антиоксиданти належать до класу біологічноактивних речовин, які зв'язують вільні радикали, перешкоджають прискореному окисненню ліпідів і утворенню небажаних продуктів окиснення. Встановлені значення сумарної ефективної концентрації антиоксидантів можуть бути використані з метою прогнозування окиснювальної стабільності олій при зберіганні.

Ключові слова: олія, окисні зміни, кінетичні параметри окиснення, антиоксидантна активність, токофероли, терпени.

Постановка проблеми. Гірчична олія — корисний продукт, який використовується з харчовою, лікувальною і косметичною метою. Здавна помічено, що олія з насіння гірчиці, на відміну від багатьох інших рослинних олій, більш стійка до окиснення. У зв'язку з повільним окисненням, гірчичну олію додають до інших олій для збільшення терміну їх придатності [1]. Згідно з вимогами ДСТУ 4598:2006 «Олія гірчична. Технічні умов» термін її зберігання становить від 10 місяців до 2 років.

Огляд останніх досліджень і публікацій. Для ефективного сповільнення процесу окиснення необхідним етапом є дослідження його хімізму за різних способів ініціювання. Однією з перших сучасних схем окиснювальних перетворень жирів є схема, запропонована W. Langenbeck [2]. В подальшому ця схема була підтверджена іншими вченими, але піддавалась незначному корегуванню і доповненню, зокрема у працях W. Pritskov [3]. Дослідженню розпаду гідропероксидів та аналізу продуктів окиснення присвячено працю [4]. Велику роль для розвитку сучасних уявлень щодо механізму самоокиснення олефінів киснем повітря відіграло створення академіком Н.Н. Семеновим і його школою теорії ланцюгових розгалужених реакцій [5]. Елементарний механізм рідкофазного окиснення вуглеводнів та їх похідних вивчають вітчизняні науковці харківської школи Ф.Ф. Гладкий, І.М. Демидов, О.М. Півень.

Однак, проблема захисту жирів від окиснювального псування, незважаючи на пильну увагу до неї з боку дослідників, далека від свого вирішення і по-

требує додаткових досліджень, з урахуванням різноманіття харчових продуктів з високою часткою жирів [11; 12].

Мета дослідження: вивчення антиокиснювальної стабільності гірчиної олії (порівняно з іншими рослинними оліями) з точки зору теорії вільнорадикального окиснення вуглеводнів.

Викладення основних результатів дослідження. Кінетику окиснення нерафінованих (соняшникова, горіхова, гірчишна, ріпакова) та рафінованих (кукурудзяна, оливкова) олій досліджено в умовах автоокиснення при температурі $22 \pm 2^\circ\text{C}$ за накопиченням у них гідропероксидів. Стійкість олій до окиснення оцінено за величиною періоду індукції.

Вміст токоферолів у досліджуваних зразках олій і хімічний склад легколетких компонентів гірчиної олії визначено методом рідинної хроматографії високороздільної здатності.

Для кількісного визначення характеристик інгібіторів реакції окиснення користуються графічним методом Цепалова, який заснований на побудові кінетичних кривих окиснення вуглеводнів. Глибина окиснення олій характеризується накопиченням гідропероксидів, вміст яких корелює з величиною пероксидного числа (рис. 1).

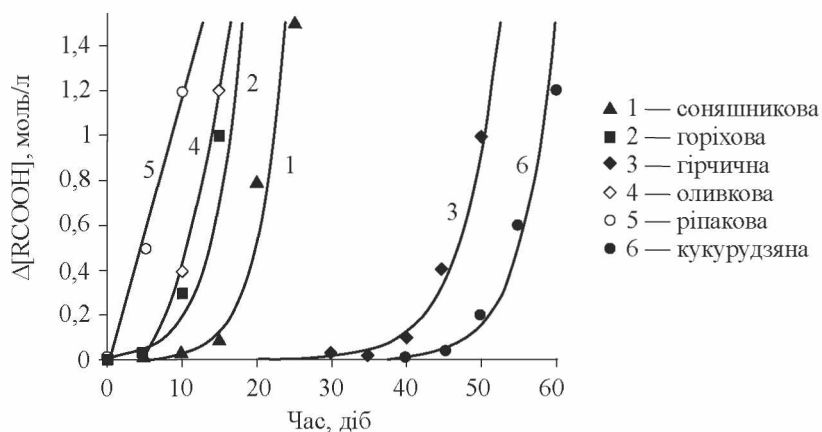


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення гідропероксидів RCOOH в реакції автоокиснення при $22 \pm 2^\circ\text{C}$

З рис. 1 видно, що накопичення пероксидів при ініційованому окисненні відбувається з явно вираженими періодами індукції. Це свідчить про вміст антиоксидантних речовин в усіх досліджуваних оліях. Період індукції визначають графічно апроксимацією дотичних у початковій області для кожного зразка продукту. Швидкість окиснення олій визначають з наведених кінетичних кривих згідно з рівнянням:

$$V_i = \frac{\Delta[\text{RCOOH}]}{\Delta t} \quad (1)$$

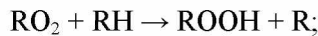
Сумарний вміст антиоксидантів визначено з використанням рівняння:

$$\tau = \frac{f[\text{InH}]}{V_i} = \alpha \frac{m}{V_i}, \quad (2)$$

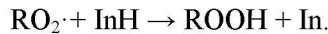
де τ — період індукції; f — стехіометричний коефіцієнт інгібування; $[\text{InH}]$ — сумарний вміст антиоксидантів у досліджуваній олії; V_i — швидкість ініціювання; m — маса зразка в мг.

Для оцінки антиоксидантних властивостей олій, крім визначення кількісного вмісту антиоксидантних речовин, важливо встановити їх антирадикальну активність, тобто визначити константи швидкостей реакцій подовження k_2 й обривання k_7 ланцюгів окиснення загальноприйнятої моделі інгібованого окислення. Антирадикальна активність являє собою молекулярну характеристику сполук, здатних вступати в реакцію з вільним радикалом. Вона певною мірою відображає участь продуктів перетворення інгібітора в процесі окислення і визначає швидкість елементарної реакції загальноприйнятої моделі інгібованого окислення:

- подовження ланцюгів k_2 :



- обривання ланцюгів k_7 :



Параметр k_2 / k_7 , що відповідає відношенню констант швидкостей реакцій подовження й обривання ланцюгів у періоді індукції, розраховано як $\text{tg} \alpha$ кута нахилу прямої (рис. 2), побудованої в координатах рівняння:

$$\Delta[\text{RCOOH}] = \ln \frac{1}{1 - t/\tau}. \quad (3)$$

Результати розрахунку експериментальних даних наведені в табл. 1. Отримані дані дають змогу зробити висновок про сумарну ефективність компонентів, які входять до складу складних сумішей природного походження без їх попереднього розділення.

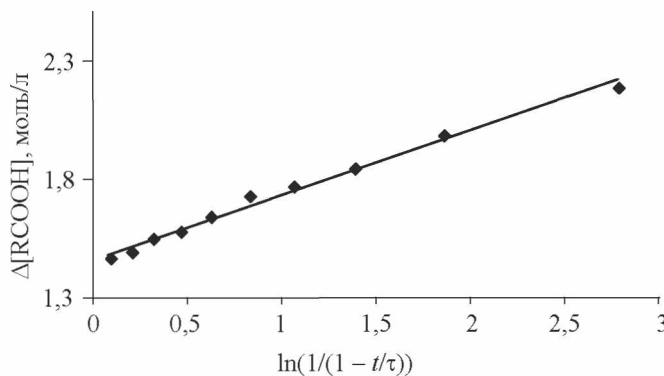


Рис. 2. Залежність швидкості окиснення $\ln \frac{1}{1 - t/\tau}$
(на прикладі горіхової пресової олії)

Таблиця 1. Кінетичні параметри окиснення досліджуваних олій

Зразок олії	Сумарна ефективна концентрація антиоксидантів $f[\text{InH}] \cdot 10^3$, моль/г	Антирадикальна активність $(k_2/k_7) \cdot 10^2$, (л/моль · с)	Швидкість ініціювання $V_i \cdot 10^5$, моль/(л · с)	Період індукції τ , хв
Соняшникова пресо́ва	4,7	2,82	1,79	14,2
Горіхова пресо́ва	5,5	2,07	1,25	15,3
Гірчична пресо́ва	25,6	1,55	0,65	27,5
Ріпакова пресо́ва	3,1	3,97	2,50	11,8
Оливкова рафіно́вана	5,5	2,76	1,29	15,0
Кукурудзяна рафіно́вана дезодорована	34,6	1,88	1,39	17,8

Найкращі кінетичні параметри мають гірчична та кукурудзяна олії: значення констант k_{p2}/k_7 дорівнює 1,55 та 1,88 відповідно, що вказує на перевагу швидкості реакції обривання ланцюгів окиснення на молекулах інгібітора над реакціями подовження. Порівняння інгібуючої дії окремих олій за періодом індукції τ , показало, що найбільш тривалу дію проявляють антиоксиданти гірчичної пресо́вої і кукурудзяної рафіно́ваної дезодорованої олій. Швидкість ініціювання під час автоокиснення олій визначається вмістом антиокиснюючих речовин (за інших однакових умов), насамперед вмістом природних антиоксидантів [6—8].

Якщо прийняти, що $f = 2$ (стехіометричний коефіцієнт інгібування для токоферолу), то розрахована сумарна ефективна концентрація антиоксидантів добре узгоджується з вмістом у рослинних оліях токоферолів, визначених іншими методами [9]. Тому можна висунути припущення, що всі досліджувані олії містять токоферолі. Токоферолі за своєю антирадикальною дією є інгібіторами радикальних процесів, характерною рисою яких є утворення достатньо активних радикалів In, здатних брати участь у реакціях продовження ланцюгів.

Для визначення вмісту токоферолів, що є природними інгібіторами ланцюгових процесів, використовували метод рідинної хроматографії високо-роздільної здатності [10]. Результати досліджень представлено у табл. 2.

Таблиця 2. Вміст токоферолів у зразках досліджуваних олій

Зразок олії	Загальний вміст, мг %	Ізмери, % загального вмісту			Сумарний вміст, мг %, (за Codex Alimentarius)
		α	β	$\gamma + \delta$	
1	2	3	4	5	6
Соняшникова пресо́ва	95	91,5	8,5	—	40,3—102,1
Горіхова пресо́ва	109	46,4	48,0	5,6	56,0—113,0
Гірчична пресо́ва	84	26,3	71,3	2,4	34,0—90,2

1	2	3	4	5	6
Ріпакова пресо́ва	56	27	73	—	28,9—130,1
Оливкова рафі́нована	109	46,4	48,0	5,6	56,0—113,0
Кукурудзяна рафі́нована дезодорована	655	49,1	42,4	8,5	31,4—347,2

Аналізуючи дані табл. 1 і 2, можна стверджувати, що загальний вміст токоферолів у досліджуваних оліях добре корелює зі значенням сумарної ефективної концентрації антиоксидантів. Наприклад, найвищий їх вміст (655 мг%) виявлено в кукурудзяній олії, яка відрізняється найвищою сумарною ефективною концентрацією антиоксидантів ($34,6 \cdot 10^3$ моль/г). Подібна тенденція зберігається для всіх досліджених олій, за винятком гірчиної. Гірчи́чна олія повільно накопичує гідроперокси́ди в реакції автоокиснення та відзначається високою сумарною концентрацією антиоксидантів на рівні $25,6 \cdot 10^3$ моль/г. На нашу думку, високу стабільність гірчиної олії можна пояснити наявністю інших видів антиоксидантів, зокрема фенольної природи. Для перевірки цієї гіпотези було проведено якісне визначення летких сполук методом розгонки.

Вміст легколетких компонентів, визначений хроматографією високороздільної здатності, показав наявність α -пінену та 1,8-цинеолу серед компонентів гірчиної олії (рис. 3). Ці сполуки належать до монотерпенів, що складають ароматичні фракції ефірних олій. Очевидно, терпени переходять у жирну олію під час технологічних операцій отримання.

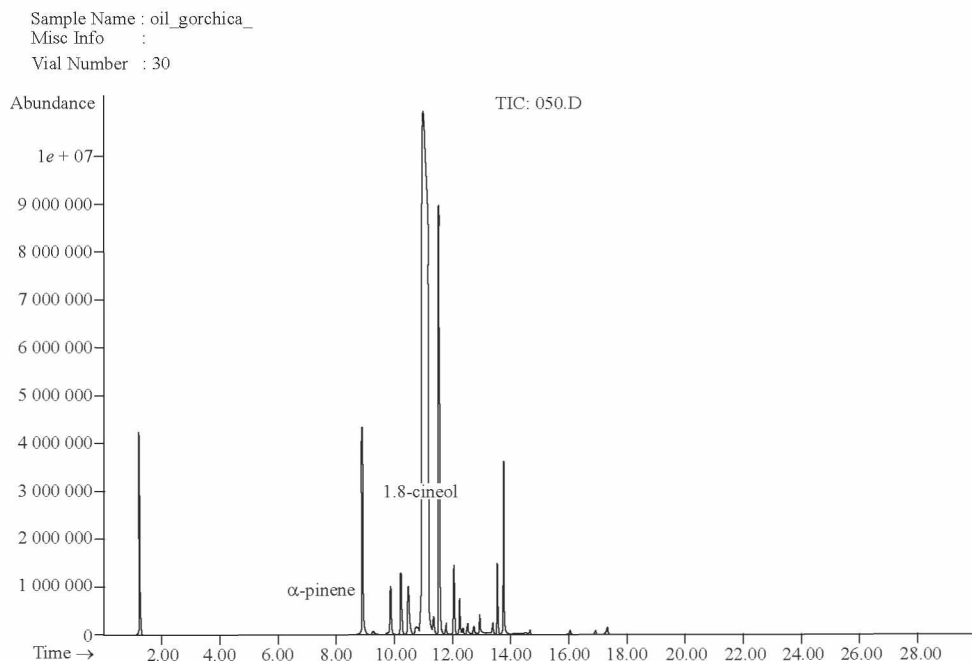


Рис. 3. Хроматограма легколетких компонентів гірчиної олії

α -пінен $C_{10}H_{16}$ належить до групи біциклічних терпенових вуглеводнів, входить до складу багатьох ефірних олій, зокрема хвойних і цитрусових. Завдяки властивості швидко окиснюватись на повітрі, особливо при доступі світла, пінен здатний вступати в реакції обривання ланцюгів окиснення, таким чином уповільнюючи його.

Цинеол $C_{10}H_{18}O$ — моноциклічний терпен з характерним запахом і пекучим смаком, зустрічається у складі евкаліптової, лаврової, м'ятної, ялицевої ефірних олій. Чистий рідкий цинеол, вилучений з евкаліптової олії гідродистиляцією, застосовується в медицині і косметології як антисептик. Відрізняється високою активністю щодо вільних радикалів і здатний до їх інактивації, чим і пояснюється його антирадикальна активність.

Тож сукупність активних компонентів, що містяться в олії гірчиці сарептської, обумовлює її високу біологічну цінність і використання як дієтичного продукту харчування.

Висновки

У статті вперше обчислено константи швидкості ініціювання й обривання ланцюгів окиснення для двох типів природних антиоксидантів у гірчичній пресовій олії. В процесі зберігання за температури $22 \pm 2^\circ C$ з вільним доступом світла спостерігається значне виснаження вмісту антиоксидантів, що проявляється прискоренням процесу пероксидації.

Показано, що ефективні концентрації антиоксидантів та їхня антирадикальна активність інформативні в плані оцінки ефективності продукту як носія антиоксидантів, але недостатні для оцінки стійкості продукту до окиснювальних змін.

Подальший напрямок досліджень вбачається у вивченні поведінки антиоксидантного комплексу пресової гірчичної олії в умовах термічного окиснення в складі модельних систем харчових продуктів на основі сировини тваринного і рослинного походження.

Література

1. Ghosh V.L. Mustard oil microemulsion formulation and evaluation of bactericidal activity / Vijaya Lakshmi Ghosh, Amitava Mukherjee, N. Chandraseka Ran // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutica. I Sciences. — 2012. — Vol 4, Issue 4. — P. 497—500.
2. Langenbeck W. Autoxidation of saturated hydrocarbons in liquid phase / W. Langenbeck, W. Pritskov // Chem. Techn. — 1952. — # 4. — P. 391—396.
3. Pritskov W. Über die Autoxidation von Ketonen / W. Pritskov // Chem. Ber. — 1954. — V. 87. — P. 1668—1672.
4. Денисов Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, В.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. — Минск : Наука, 1975. — 336 с.
5. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов. — Москва : Изд. АН СССР, 1958. — 685 с.
6. Гусева Д.А. Антиоксидантная активность растительных масел с разным соотношением омега-6/омега-3 жирных кислот / Д.А. Гусева, Н.Н. Прозоровская, А.В. Широшин, М.А. Санжаков, Н.М. Евтеева, И.Ф. Русина, О.Т. Касаикина // Биомедицинская химия. — 2010. — Т. 56, № 3. — С. 342—350.

7. *Lampe J.W.* Diet, genetic polymorphisms, detoxication and health risks / J.W. Lampe // *Alternative therapies in health and medicine*. — 2007. — V. 13, # 3. — P. 108—111.
8. *Branscheid W.* Langkettige Fettsäuren bei Rindfleisch-kritisch bewertet / W. Branscheid // *Mitteilungsblatt der Fleischforschung, Kulmbach*. — 2008. — # 180. — P. 120.
9. *Іванов С.В.* Технологія купажованих жирів збалансованого жирнокислотного складу : Монографія / С.В. Іванов, Л.В. Пешук, І.Г. Радзієвська. — Київ : НУХТ, 2013. — 210 с.
10. *Храпова Н.Г.* Кинетические характеристики природных антиоксидантов растительных масел / Н.Г. Храпова, И.П. Скибида, В.М. Мисин // *Химическая физика*. — 2010. — Т. 29, № 6. — С. 76—80.
11. *Bozhko N., Tischenko V., Pasichnyi V., Marynin A., Polumbryk M.* (2017). Analysis of the influence of rosemary and grape seed extracts on oxidation the lipids of Peking duck meat. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 4/11 (88), 4—9. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108851.
12. *Ukrainets A.I.* (2016). Antioxidant plant extracts in the meat processing industry. *Biotechnologia Acta*, 9 (2), 19—27. doi: 10.15407/biotech9.02.019.