Досліджено наявність інгібіторів окиснення в екстракті із листя горіху волоського та екстракті календули. Показана здатність цих екстрактів захищати соняшникову олію від процесів окиснення. Досліджено синергізм між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення із екстрактів листя горіху волоського та календули. Визначено оптимальну концентрацію додавання екстрактів до соняшникової олії

Ключові слова: гальмування процесу окиснення, рослинні інгібітори окиснення, соняшникова олія, період індукції

Исследовано наличие ингибиторов окисления в экстракте из листьев ореха грецкого и экстракте календулы. Показана способность этих экстрактов защищать подсолнечное масло от процессов окисления. Исследован синергизм между токоферолами подсолнечного масла и ингибиторами окисления из экстрактов листьев ореха грецкого и календулы. Определена оптимальная концентрация добавления экстрактов в подсолнечное масло

Ключевые слова: торможение процесса окисления, растительные ингибиторы окисления, подсолнечное масло, период индукции

УДК 664.31
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.35995

РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТУ ІЗ ЕКСТРАКТІВ ЛИСТЯ ГОРІХУ ВОЛОСЬКОГО ТА КАЛЕНДУЛИ

О. В. Білоус
Викладач-стажист*
E-mail: fazia@ukr.net
І. М. Демидов
Доктор технічних наук, професор*
E-mail: demigon@rambler.ru
С. І. Бухкало
Кандидат технічних наук, професор**
E-mail: bis.khr@gmail.com
*Кафедра технології жирів та продуктів бродіння***
Кафедра інтегрованих технологій, процесів та апаратів*
***Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002

1. Вступ

Збереження якості продукту – одна із найважливіших задач виробників харчової та косметичної промисловостей. Багато харчових та косметичних продуктів містять у своєму складі жирові компоненти, що окислюються при контакті із киснем повітря. При цьому процесі змінюються якісні показники та продукт стає непридатним до споживання [1], бо вживання продуктів з окисленими жирами шкідливе для здоров`я людини. Тому проблема захисту продуктів від процесів окиснення завжди є актуальною для відповідальних виробників. З цією метою йде постійний пошук компонентів, що здатні стабілізувати продукт, захистивши його жирові компоненти від окиснення. При цьому споживач отримує якісний продукт, що буде безпечним для здоров'я. Захистити жирові компоненти від окиснення здатні антиоксиданти – речовини, що є інгібіторами окиснення. Виходячи з цього, розробка та дослідження антиоксидантів є актуальною задачею. Розробці і дослідженню властивостей рослинного антиоксиданту і буде присвячена дана стаття.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

При контакті з повітрям ацилгліцерини та жирні кислоти розчинюють його компоненти. В тому числі кисень, який далі реагує з ацильними групами. Зовсім неокиснені жири важко піддаються дії кисню повітря. На початку контакту кисню з такими жирами окиснення проходить з дуже незначною швидкістю. Цей період називається індукційним. Автоокиснення ацилгліцеринів і жирних кислот проходить за ланцюговим вільнорадикальним механізмом,

Важливим фактором захисту жирів від окиснення при зберіганні їх у великих ємностях є застосування інертних газів та герметизованих сховищ. При цьому слід мати на увазі, що розчинений у жирах кисень особливо активно ініціює окислювальні процеси, котрі не можуть бути відвернені при зберіганні збагачених киснем олій навіть в атмосфері інертних газів. Тому при перекачці розплавлених жирів та при вивантаженні із цистерн необхідно застосовувати пристрої, що виключають потрапляння повітря до жирів перед їх зберіганням. Також потрібна деаерація збагачених повітрям жирів та олій перед їх зберіганням та в ході

© О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухкало, 2015

переробки. Не завжди, однак, можна застосувати деаерацію та інертні гази. В цих випадках значний ефект дає застосування інгібіторів окиснення. Проява їх дії полягає в збільшенні індукційного періоду і зниженні швидкості окиснення. Згідно до теорії вільнорадикального механізму вплив інгібітору окиснення пов'язаний із виникненням менш активного радикалу, що не вступає в реакцію із молекулою первинної окиснювальної речовини та зникає в результаті рекомбінації не відновлюючи активний центр ланцюга [1].

Інгібуючою активністю володіють численні природні речовини, що містяться в рослинних оліях та жирах [2]. Природними антиоксидантами являються: токоферол, сезамол, фосфатіди, госіпол та його похідні та ряд інших речовин [3].

Вітамін Е входить до складу багатьох олій та жирів. Він є сумішшю різноманітних форм токоферолу, що мають біологічну та антиоксидантну активність [4].

Взагалі, інгібітори окиснення можна поділити на рослинні та синтетичні [5]. На теперішній час випробувана та запропонована велика кількість синтетичних інгібіторів окиснення. Із них поширення отримали фенольні інгібітори окиснення: бутилгідроксітолуол, бутилгідроксіанізол. Але синтетичні антиоксиданти не є безпечними для здоров'я людини, що стимулює тенденцію до переходу на натуральні – рослинні інгібітори окиснення. Ефективними антиоксидантами є фенольні сполуки, що містяться у рослинах [6]. До того ж, рослини, наприклад календула, містять у своєму складі, окрім фенолів, ряд біологічно-активних речовин [7].

У дослідженнях було показано антимікробну дію екстракту із листя горіху волоського [8], доведено позитивний вплив екстракту із листя горіху волоського на здоров`я людини [9], досліджено склад флавоноїдів екстракту із листя горіху волоського [10], показана здатність екстракту із листя горіху волоського захищати клітини [11], досліджено як змінюється кількісний склад поліфенолів у листях горіху волоського протягом його визрівання [12], досліджено як змінюється склад антиоксидантних речовин листя горіху волоського в залежності від сорту культури [13]. Однак, явище синергізму між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстракту із листя горіху волоського вивчено мало.

3. Ціль та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету розробити комплексний рослинний антиоксидант, що буде підвищувати стійкість соняшникової олії до процесів окиснення.

Для досягнення цієї мети вирішувалися наступні задачі:

– дослідити вплив додавання екстракту листя горіху волоського на стабілізацію соняшникової олії до процесів окиснення в інтервалі концентрацій додавання екстракту від 2,5 до 10 %;

– дослідити вплив додавання екстракту календули на стабілізацію до процесів окиснення суміші соняшникової олії з екстрактом горіху волоського;

– дослідити синергізм між токоферолами соняшника никової олії та інгібіторами окиснення розробленого комплексного антиоксиданту, створеного на основі екстракту листя горіху волоського та екстракту календули.

4. Матеріали та методи дослідження антиоксидантної активності комплексного рослинного антиоксиданту

4. 1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

Дослідження антиоксидантної активності рослинних антиоксиданів проводилось на олії соняшниковій рафінованій.

У якості рослинних антиоксидантів ми брали спиртові екстракти листя горіху волоського [14] та квітів календули.

Дослідження проводили з використанням приладу ОКСИТЕСТ. На приборі ОКСИТЕСТ проводили окиснення зразків та обробку отриманих даних. Цей прибор дозволяє виміряти величину періодів індукції. Процес окиснення проводився за температури 70 °С, у якості ініціатору процесу окиснення був 0,05 Н розчин азоізобутиронітрилу у ксилолі. Суміш, що підлягала окисненню мала такий склад: олія соняшникова, екстракт із листя горіху волоського, екстракт календули, розчин 0,05 Н азоізобутиронітрилу у ксилолі, спирт етиловий.

4. 2. Методика визначення синергізму досліджуваних інгібіторів окиснення

Для дослідження синергізму був спланований повний факторний експеримент із трьома параметрами, що підлягали варіюванню. Цими параметрами є: вміст токоферолів в олії соняшниковій рафінованій, концентрація екстракту із листя горіху волоського у суміші, що підлягає окисненню, концентрація екстракту із квітів календули у суміші, що підлягає окисненню.

Попередні дослідження екстракту горіху волоського доказали його антиоксиданту ефективність по відношенню до соняшникової олії [15]. Антиоксидантна активність цього екстракту проявляється за рахунок вмісту у листях горіху волоського хінонів, флавоноїдів, дубильних речовин, вітаміну В, аскорбінової кислоти. Дослідження впливу календули було включено з тих причин, що квіти календули містять у своєму складі ряд біологічно-активних речовин. Для дослідження впливу токоферолів на стійкість до окиснення, нам була потрібна олія із різними концентраціями токоферолів. Олію, що частково очищена від токоферолів, отримували за методикою, що приведена у статті [15]. Вихідним параметром цього повного факторного експерименту був період індукції.

5. Результати досліджень антиоксидантної активності комплексного рослинного антиоксиданту

Матриця планування експерименту та результати експерименту наведені у табл. 1, в якій:

x1 – вміст токоферолів в олії соняшниковій рафінованій (від 10 до 75), мг/100г;

x2 – концентрація екстракту горіху волоського (від 2,5 до 10), %;

x3 – концентрація екстракту календули (від 0 до 2,5), %;

Y – період індукції, хв.

Таблиця 1

Матриця планування експерименту

№ досліду	x1, мг/100г	x2, %	x3, %	Y, хв
1	10	2,5	0	214,15
2	10	2,5	2,5	224,5
3	10	10	0	233
4	10	10	2,5	250,5
5	75	2,5	0	2675
6	75	2,5	2,5	2855
7	75	10	0	3129
8	75	10	2,5	3169

Для більш повного аналізу був проведений ще так званий контрольний дослід. Це дослід проведений за тих же умов, що і досліди повного факторного експерименту, але без додавання екстрактів. Склад суміші, що підлягала окисненню був такий: олія соняшникова (вміст токоферолів 75 мг/100 г), розчин 0,05 Н азоізобутиронітрилу у ксилолі, спирт етиловий. Період індукції при окисненні такої суміші склав 1426 хвилин.

Обробка результатів експерименту проводилось у середовищі MathCAD за описаними методиками [16, 17]. Після обчислення результатів було отримане рівняння регресії, що має наступний вигляд (рівняння регресії наведено в натуральному масштабі):

$$Y=488+26{,}988\cdot z1+8{,}005\cdot z2+3{,}676\cdot z3+0{,}723\cdot z1\cdot z2+0{,}921\cdot z1\cdot z3+1{,}777\cdot z2\cdot z3.$$

Перевірка за критерієм Фішера довела адекватність отриманого рівняння. При розрахунках за описаними методиками [16, 17] розрахункове значення критерію Фішера мало значення 4,116. Табличне значення критерію Фішера мало значення 5,318. Так як виконується умова що розрахункове значення критерію Фішера менше ніж табличне, то отримане рівняння регресії адекватно описує досліджуваний процес.

6. Обговорення результатів дослідження антиоксидантної активності комплексного рослинного антиоксиданту

Як видно з отриманих результатів, додавання рослинних екстрактів із екстракту листя горіху волоського та екстракту календули дає збільшення періоду індукції (табл. 1). Це означає що вищезгадані екстракти мають у своєму складі речовини, що є інгібіторами окиснення. Соняшникова олія при додаванні таких екстрактів стає більш стійкою до процесів окиснення.

Додавання екстракту із листя горіху волоського суттєво впливає на збільшення періоду індукції, до того ж, аналізуючи одержане рівняння регресії, бачимо синергізм між інгібіторами окиснення, що є у складі екстракту із листя горіху волоського, та вітаміном Е (токоферолом).

Щодо аналізу концентрацій додавання такого екстракту до жировмісних сумішей, то, як видно з результатів, збільшення концентрації екстракту веде до збільшення періоду індукції. Ми досліджували інтервал концентрації екстракту від 2,5 до 10 %. У перерахунку на сухі речовини цей інтервал буде від 0,025 до 0,1 %.

Період індукції в контрольному досліді склав 1426 хвилин. Період індукції при окисненні суміші досліду №5 (табл. 1) склав 2675 хвилин. Період індукції при окисненні суміші досліду №7 (табл. 1) склав 3129 хвилин.

Періоди індукції контрольного досліду та досліду із сумішшю №5 приведені на рис. 1, 2.

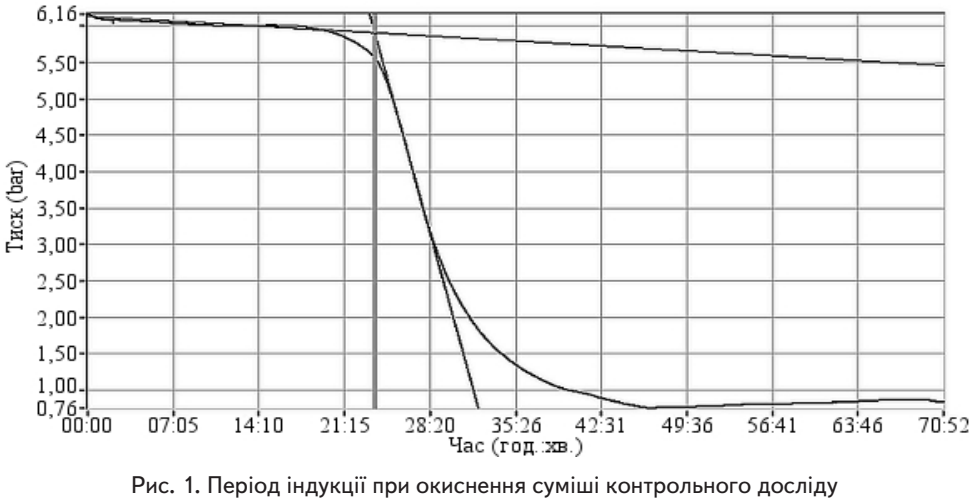

Рис. 1. Період індукції при окиснення суміші контрольного досліду

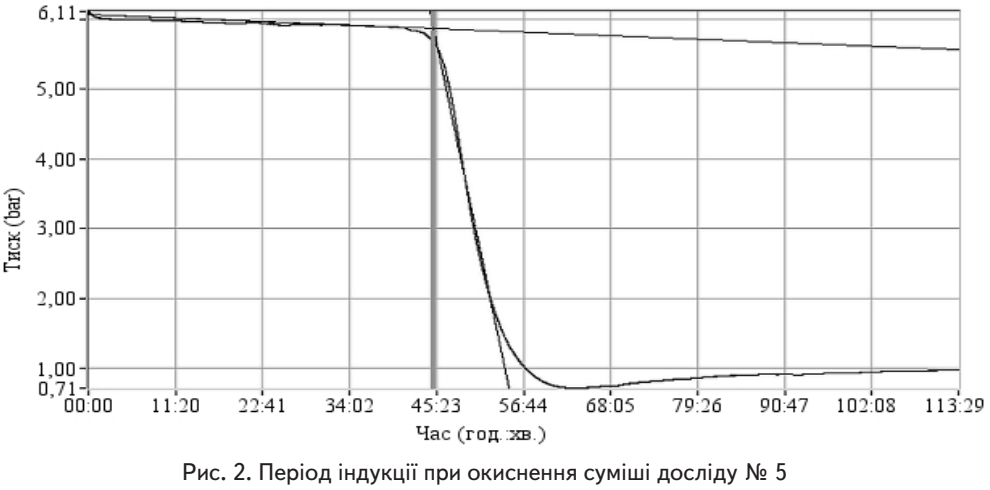

Рис. 2. Період індукції при окиснення суміші досліду № 5

Приймемо період індукції, що був отриманий при окисненні суміші без додавання екстракту листя горіху волоського, за 100 %. Тоді період індукції при окисненні суміші з додаванням 0,025 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 187 %, а період індукції при окисненні суміші з додаванням 0,1 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 219 %. Отримуємо різницю 32 % при варіюванні концентрацій екстракту від 0,025 до 0,1 % (у перерахунку на сухі речовини).

Як бачимо з результатів, додавання 0,025 % інгібітору із листя горіху волоського збільшує період індукції в 1,87 раз, що є якісним показником. Додавання ж 0,1 % інгібітору із листя горіху волоського додатково збільшує період індукції на 32 %. Але, приймаючи до уваги економічну вигоду раціонально додавати 0,025 % інгібітору із листя горіху волоського, тому що вже за таких концентрацій було досягнуто бажаний ефект.

Інтервал додавання екстракту календули був від 0 до 2,5 %. У перерахунку на сухі речовини цей інтервал буде від 0 до 0,025 %. Для порівняння впливу додавання 0,025 % екстракту календули до суміші соняшникової олії з екстрактом листя горіху волоського проаналізуємо дані табл. 1.

Тут, як і раніше, для порівняння будемо використовувати контрольний дослід. Період індукції при окисненні суміші досліду №5 (табл. 1) склав 2675 хвилин. Період індукції при окисненні суміші досліду № 6 (табл. 1) склав 2855 хвилин.

Приймемо період індукції, що був отриманий при окисненні суміші контрольного досліду за 100 %. Тоді період індукції при окисненні суміші з додаванням 0,025 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 187 %, а період індукції при окисненні суміші з додаванням ще й 0,025 % екстракту календули до суміші соняшникової олії з екстрактом листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) склав 200 %. Отримуємо різницю 13 % при додаванні екстракту календули 0,025 % (у перерахунку на сухі речовини).

Збільшення періоду індукції при додаванні екстракту календули до суміші соняшникової олії з екстрактом листя горіху волоського дає приріст періоду індукції на 13 %. До того ж, екстракт календули додатково захищає жирові компоненти продукту від мікробіологічної порчі.

7. Висновки

Проведеними дослідженнями щодо впливу екстракту листя горіху волоського на стабілізацію соняшникової олії до процесів встановлено ефективність додавання такого екстракту. При додаванні 0,025 % екстракту листя горіху волоського (у перерахунку на сухі речовини) період індукції збільшується майже в 2 рази. Додавання ж 0,1 % інгібітору із листя горіху волоського додатково збільшує період індукції ще на 32 %. Додавання екстракту календули до суміші соняшникової олії з екстрактом листя горіху волоського дає приріст періоду індукції на 13,2 %. Виявлено синергізм між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстрактів листя горіху волоського та екстракту календули.

Запропоновано додавати екстракт із листя горіху волоського у кількості 0,025 % (у перерахунку на сухі речовини) та екстракт календули у кількості 0,025 % (у перерахунку на сухі речовини) до олії, що потребує зберігання. Даний комплексний антиоксидант збільшує період індукції соняшникової олії в 2 рази.

Таким чином, розроблено комплексний рослинний антиоксидант, що здатен підвищувати стійкість соняшникової олії до процесів окиснення.

Література

1. Frankel, E. N. Lipid Oxidation [Text] / E. N. Frankel. – USA: Oily Press, 2005. – 488 p. doi: 10.1533/9780857097927
2. Watson, R. R. Vegetables, Fruits, and Herbs in Health Promotion [Text] / R. R. Watson. – CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002. – 341 p.
3. Rudall, P. J. Anatomy of Flowering Plants [Text] / P. J. Rudall. – New York: Cambridge University Press, 2007. – 146 p
4. Tan, B. Tocotrienols: Vitamin E Beyond Tocopherols [Text] / B. Tan, R. R. Watson, V. R. Preedy. – CRC Press, Boca Raton, Florida, 2012. – 400 p.
5. Carocho, M. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives [Text] / M. Carocho, I. C. F. R. Ferreira // Food and Chemical Toxicology. – 2013. – Vol. 51. – P. 15–25. doi: 10.1016/j.fct.2012.09.021
6. Manach, C. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. I. Review of 97 bioavailability studies [Text] / C. Manach, G. Williamson, C. Morand, A. Scalbert, C. Rémésy // American Society for Clinical Nutrition. – 2005. – Vol. 81. – P. 230–242.
7. Исмагилов, Р. Р. Календула [Текст] / Р. Р. Исмагилов, Д. А. Костылев. – Уфа: БГАУ, 2000. – 102 с.
8. Sharafati-Chaleshtori, R. Biological characterization of Iranian walnut (Juglans regia) leaves [Text] / R. Sharafati-Chaleshtori, F. Sharafati-Chaleshtori, M. Rafieian // Turkish Journal of Biology. – 2011. – Vol. 35. – P. 635–639.
9. Papoutsi, Z. Walnut extract (Juglans regia L.) and its component ellagic acid exhibit anti-inflammatory activity in human aorta endothelial cells and osteoblastic activity in the cell line KS483 [Text] / Z. Papoutsi, E. Kassi, I. Chinou, M. Halabalaki, L. Skaltsounis, P. Moutsatsou // British Journal of Nutrition. – 2008. – Vol. 99, Issue 4. – P. 715–722. doi: 10.1017/s0007114507837421
10. Ming-Hui, Z. Flavonoids in Juglans regia L. Leaves and Evaluation of In Vitro Antioxidant Activity via Intracellular and Chemical Methods [Text] / Z. Ming-Hui, J. Zi-Tao, L. Tao // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–6. doi: 10.1155/2014/303878
11. Santos, A. Leaves and decoction of Juglans regia L.: Different performances regarding bioactive compounds and in vitro antioxidant and antitumor effects [Text] / A. Santos, L. Barros, R. C. Calhelha, M. Dueñas, A. Carvalho, C. Santos-Buelga, I. C. F. R. Ferreira // Industrial Crops and Products. – 2013. – Vol. 51. – P. 430–436. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.10.003

12. Cosmulescu, S. Seasonal variation of total phenols in leaves of walnut (Juglans regia L.) [Text] / S. Cosmulescu, I. Trandafir // Journal of Medicinal Plants Research. – 2011. – Vol. 5(19). – P. 4938–4942.
13. Pereira, J. Walnut (Juglans regia L.) leaves: Phenolic compounds, antibacterial activity and antioxidant potential of different cultivars [Text] / J. A. Pereira, I. Oliveira, A. Sousa, P. Valentão, P. B. Andrade, I. Ferreira, F. Ferreres, A. Bento, R. Seabra, L. Estevinho // Food and Chemical Toxicology. – 2007. – Vol. 45, Issue 11. – P. 2287–2295. doi: 10.1016/j.fct.2007.06.004
14. Пат. 89254 Україна, МПК C11B 5/00. Спосіб гальмування окиснення жирів, олій та жировмісних продуктів [Текст] / Білоус О. В., Демидов І. М. – заявник та патентовласник Білоус О. В., Демидов І. М. – № u 201314021; заявл. 02.12.13; опубл. 10.04.14, Бюл. №7/2014.
15. Білоус, О. В. Дослідження явища синергізму між токоферолами соняшникової олії та інгібіторами окиснення екстракту із листя горіху волоського [Текст] / О. В. Білоус, І. М. Демидов, С. І. Бухкало // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 49 (1091). – С. 57–64.
16. Бондар, Г. А. Планирование эксперимента в химической технологии [Текст] / Г. А. Бондарь, Г. А. Статюха. – К: "Вища школа", 1976. – 184 с.
17. Дёмин, Д. А. Обработка экспериментальных данных и построение математической модели технологического процесса методом наименьших квадратов (МНК) [Текст] / Д. А. Дёмин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2006. – № 3/1. – С. 47–50.

Актуальність статті зумовлена дослідженнями, пов'язаними з питаннями створення нових купажів рослинних олій. Наведено результати досліджень жирнокислотного складу та органолептичних характеристик створених купажів. Обгрунтовано основні напрямки отримання купажованих олій з оптимальним складом і співвідношенням ПНЖК груп ω-6 і ω-3. Здійснена попередня оцінка можливості змішування різних олій між собою з метою отримання купажованих олій з оптимальним ЖКС

Ключові слова: технологія, рослинні олії, купаж, суміші, рафіновані олії, нерафіновані олії

Актуальность статьи обусловлена исследованиями, связанными с вопросами создания новых видов купажированных масел. Приведены результаты исследований жирнокислотного состава и органолептических характеристик созданных купажей. Обоснованы основные направления получения купажированных масел с оптимальным составом и соотношением ПНЖК групп ω-6 и ω-3. Осуществлена предварительная оценка возможности смешивания различных масел между собой с целью получения купажированных масел с оптимальным ЖКС

Ключевые слова: технология, растительные масла, купаж, смеси, рафинированные масла, нерафинированные масла

УДК 543.42:664.7
DOI: 10.15587/1729-4061.2015.35997

ПРИНЦИПИ КУПАЖУВАННЯ РОСЛИННИХ ОЛІЙ ЗБАЛАНСОВАНИХ ЗА ЖИРНОКИСЛОТНИМ СКЛАДОМ

О. А. Топчій
Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра технології м'яса і м'ясних продуктів
Національний університет харчових технологій
вул. Володимирівська, 68, м. Київ, Україна, 01601
E-mail: Oksanatopchiy@ukr.net
Є. О. Котляр
Асистент
Кафедра технології молока,
жирів і парфумерно-косметичних засобів
Одеська національна
академія харчових технологій
вул. Канатна, 112, м. Одеса, Україна, 65039
E-mail: evgenyj11@mail.ru

1. Вступ

Важлива роль в структурі харчування відведена рослинним оліям. Отримані в промислових умовах олії являють собою суміші триацилгліцеридів жирних кислот, містять супутні речовини і не жирові домішки [1–5].

До рафінованих олій, залежно від цільового призначення, висувають ряд основних вимог. Олії, призначені для харчових, в тому числі для дієтичних цілей, рафінують по повному циклу, який охоплює наступні процеси: виведення фосфоліпідів із збереженням їх властивостей і виробленням самостійного продукту, видалення вільних жирних кислот, забарвлюючих, дезодоруючих речовин і отрутохімікатів [6–9]. При цьому процес ведуть в таких умовах, щоб триацилгліцерини олій максимально оберігалися від несприятливого впливу вологи, кисню повітря, хімічних агентів і високих температур.

Однак, рафінована і нерафінована соняшникові олії (навіть отримані методом холодного пресуван-

© О. А. Топчій, Є. О. Котляр, 2015