

ВЛИЯНИЕ НАТУРАЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ОБОГАЩЕННОГО ЙОДОМ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

*Технический университет Молдовы,
бул. Штефана чел Маре, 168, г. Кишинев, MD-2068, Республика Молдова,
cristina_popovici@mail.md*

Введение

Недостаток йода в питании – одна из важнейших проблем мирового сообщества, что отражено в документах ООН и в постановлениях правительств многих стран [1–6].

Если в мире от недостатка йода страдают около 13% населения, то в Республике Молдова, по данным исследований, проведенных специалистами UNICEF, в среднем 85% жителей подвержены риску развития йододефицитных заболеваний (ЙДЗ) [7–10].

С учетом того, что актуальной тенденцией по устранению недостатка йода в питании является создание обогащенных пищевых продуктов [11–17], нами была разработана технология получения обогащенного йодом подсолнечного масла, а также изучены все его органолептические и физико-химические показатели.

Для уменьшения интенсивности возможных окислительных превращений, а также для увеличения срока годности исследуемого масла была поставлена задача, получить обогащенное йодом масло с повышенными антиокислительными свойствами за счет введения в его состав натуральных антиоксидантов, а именно – антиокислительных компонентов пряной зелени.

Теоретический анализ

Несмотря на широкое распространение мировой практике синтетических антиокислителей с целью стабилизации растительных масел, имеется ряд работ, свидетельствующих о нецелесообразности их применения [18, 19]. Учитывая необходимость в природных антиокислителях, мы попытались использовать с этой целью пряную зелень.

Способность антиокислителей задерживать процесс окисления обусловлена наличием в их составе слабосвязанного, подвижного водорода или функциональных групп, активно реагирующих с молекулярным кислородом или со свободными радикалами, образующимися в процессе окисления [20]. Это условие выполняется в случае фенолов и ароматических аминов [21, 22].

*Таблица 1. Растворимость антиокислительных компонентов зелени [27]**

Наименование компонента	Растворимость, г/100 г		
	в воде	в спиртах	в эфирах
β-каротин	н.р.	л.р.	л.р.
Кверцетин	0,006	0,029	1,419
Кофейная кислота	р.	л.р.	л.р.
Феруловая кислота	р.	л.р.	л.р.
Терпены:			
карвон	1,32	л.р.	л.р.
А-пинен	н.р.	л.р.	л.р.
Аскорбиновая кислота	33,3	л.р.	н.р.

* р. – растворим; л.р. – легко растворим; н.р. – нерастворим.

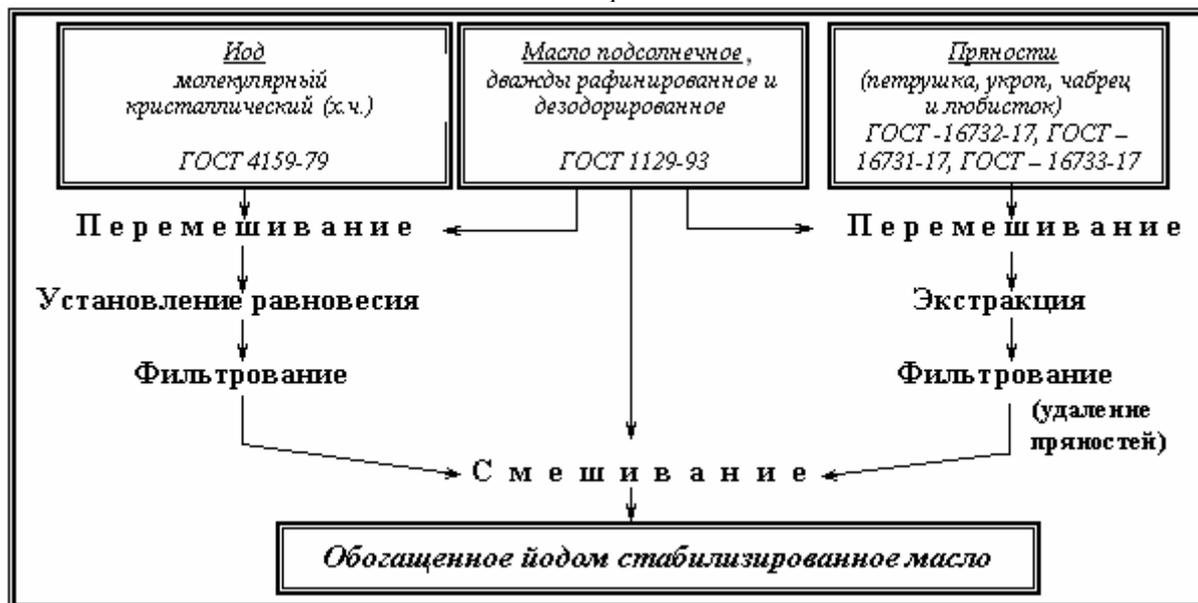
В последнее время выявлена новая группа антиокислителей, которые по своему строению относятся к ароматическим дикетонам [23]. Антиокислительное действие данной группы соединений обусловлено наличием слабосвязанного атома водорода во втором положении [24]. В литературе отсутствуют данные об энергии отрыва данного атома водорода. Другое требование, предъявляемое к антиокислителям, – их высокая липофильность [25, 26].

С целью установления оптимальных условий экстракции этих компонентов по данным литературы была изучена их растворимость (табл. 1.).

Методика эксперимента

Технологическая схема производства обогащенного йодом стабилизированного подсолнечного масла за счет экстрактов пряной зелени представлена на схеме.

Основные технологические процессы производства обогащенного йодом стабилизированного подсолнечного масла представлены на схеме



Установлено, что количество пряной зелени от 0,4 до 0,6 г/100 г для подсолнечного масла, обогащенного йодом, является оптимальным для достижения стабильной и минимальной степени окисления. Следовательно, данная концентрация антиоксиданта позволяет устранить возможное окислительное влияние йода и продлить срок использования обогащенного йодом подсолнечного масла.

Окислительную стабильность полученных обогащенных йодом масел с экстрактами пряной зелени исследовали по величине накопления первичных и вторичных продуктов окисления сравниваемых образцов масел в течение 12 месяцев при температуре 4–6 °С.

Содержание первичных продуктов окисления оценивали по значениям перекисного числа [28] и количества гидропероксидов. Моногидропероксиды определяли спектральным методом анализа ($\lambda = 510$ нм) по методике Shanta и Decker [29].

Образование и интенсивность накопления вторичных продуктов окисления исследуемых масел характеризовали значениями *p*-анизидинового [30] и тиобарбитурового [31] чисел.

Достоверность экспериментальных данных оценивали методами математической статистики с нахождением среднего интервального значения из трех параллельных опытов при доверительной вероятности 95% [32].

Результаты и обсуждение

В процессе хранения растительных масел наблюдается окислительный и гидролитический распад. Наличие и глубина процесса окисления и гидролиза масел характеризуется содержанием в них свободных жирных кислот, то есть величиной кислотного числа (КЧ).

Рост кислотного числа или интенсивность образования свободных жирных кислот в сравниваемых маслах имеет линейный характер (рис. 1).

Присутствие свободных жирных кислот в свежих образцах, не подвергавшихся процессу хранения, можно объяснить тем, что свободные жирные кислоты являются нормальными промежуточными продуктами обмена жировой ткани.

Кислотные числа образцов подсолнечного масла без йода и экстрактов пряной зелени, а также масла с содержанием йода (1µг I/мл) после 12 месяцев хранения отличаются не существенно, составляя в среднем 0,316 мг КОН/г масла. При этом надо отметить, что кислотное число для этих

двух исследуемых образцов приближалось к пределу допустимых значений (0,35 мг КОН/г масла), предусмотренных стандартом ГОСТа 1129-93 для подсолнечного масла.

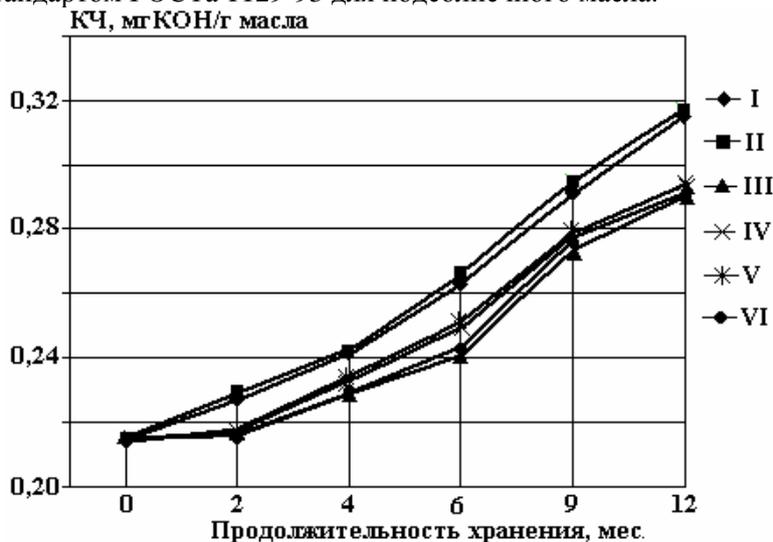


Рис. 1. Изменение КЧ сравниваемых образцов масел при хранении. I – масло без йода и экстрактов пряной зелени; II – масло с содержанием йода (1 μ г I/мл); III, IV, V, VI - масла с содержанием йода (1 μ г I/мл) и экстрактами пряной зелени (петрушки, укропа, чабреца и любистка соответственно)

Следовательно, как уже было показано [33–35], вводимый в состав подсолнечного масла молекулярный йод с целью повышения его биологической ценности фиксируется по двойным связям жирных кислот масла с образованием стабильных π -комплексов.

Образованные π -комплексы между йодом и двойными связями жирных кислот триглицеридов задерживают процессы окисления и гидролиза, происходящие в исследуемых маслах при хранении.

При сравнении значений кислотного числа группы масел с содержанием йода 1 μ г I/мл и экстрактов пряной зелени можно заметить, что в образце, содержащем в качестве антиокислительного компонента экстракт петрушки, в меньшей степени накапливаются свободные жирные кислоты, находятся в пределах от 0,215 до 0,291 мг КОН/г масла), в то время как в образце с экстрактом укропа кислотное число после 12 месяцев хранения составляло уже 0,294 мг КОН/г масла. При этом значение кислотного числа для всех исследуемых образцов оставалось в пределах вышеуказанного ГОСТа [36].

В соответствии с теорией Н.Н. Семенова окисление масел следует рассматривать как цепную реакцию, которая развивается через образование и превращение свободных радикалов. Сущность механизма цепных реакций состоит в том, что они возникают и развиваются через образование и инактивацию свободных радикалов. Свободные радикалы – это молекулы жирных кислот, один из атомов которых имеет свободную валентность, поэтому они химически активны, легко присоединяют кислород. Причем присоединяют не к двойным связям жирных кислот (по теории Баха-Энглера), а по месту свободной валентности радикала с образованием пероксидов. Образовавшийся свободный пероксидный радикал в дальнейшем является ведущим в цепи окисления, так как все остальные продукты окисления образуются через него.

Известно, что наличие и количество перекисей и гидроперекисей в растительных маслах обуславливают степень устойчивости масел при хранении. Динамика накопления этих соединений в сравниваемых образцах масла при хранении представлена в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, суммарная скорость окислительных реакций, приводящих к образованию перекисей и гидроперекисей при хранении в течение 12 месяцев, для группы стабильных масел с концентрацией йода 1 μ г I/мл и экстрактами компонентов пряной зелени ниже (и варьирует от 7,8 до 9,2 мэкв/кг масла для пероксидов и от 0,071 до 0,116 мМ для гидропероксидов), чем в исходном масле (от 8,4 до 9,9 мэкв/кг масла для пероксидов и от 0,079 до 0,128 мМ для гидропероксидов).

При сравнении образцов масел без и с содержанием йода (1 μ г I/мл) следует отметить, что степень накопления первичных продуктов окисления в этих маслах не зависит от присутствия йода в составе исследуемого масла и находится в тех же пределах, составляя для пероксидов 8,4 мэкв/кг

масла до хранения и около 10,0 мэкв/кг после 12 месяцев хранения. Для гидропероксидов – 0,079 и 0,128–0,129 мМ соответственно.

Рис. 2. наглядно иллюстрирует интенсивность процессов образования первичных продуктов окисления (пероксидов и гидропероксидов) исследуемых масел в зависимости от продолжительности хранения.

На оси абсцисс отложена продолжительность хранения образцов масел. Высота каждого столбца соответствует количественному выражению накопления пероксидов для конкретного образца при данном сроке хранения.

Как можно заметить из рис. 2, зависимость между содержанием пероксидов и продолжительностью хранения носит автоускоренный характер. На первом этапе происходит рост накопления пероксидов, а на втором – накопление имеет постоянную величину. Продолжительность первого этапа характеризует инерционность окисляющейся системы, которая обусловлена, вероятно, особенностями самой системы, а также присутствием различных компонентов пряной зелени, замедляющих процессы окислительной деструкции масел.

Так как образцы группы масел с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактами пряной зелени отличаются от образцов масел без йода и масла с содержанием йода (1 мкг I/мл) только тем, что имеют антиокислительные компоненты пряной зелени, то различия во времени достижения постоянной величины накопления пероксидов в исследуемых образцах обусловлены в большей степени этим фактором. Вероятно, что после 6 месяцев хранения в маслах с экстрактами пряной зелени большая часть антиокислительных компонентов пряной зелени, находящихся в этих маслах, расходуется, после чего данные образцы окисляются аналогично образцам масел без экстрактов пряной зелени.

На основании полученных результатов установлено, что увеличение срока хранения группы масел с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактов пряной зелени достигнуто за счет более низкой скорости накопления перекисей и гидроперекисей в исследуемых маслах в первые месяцы хранения.

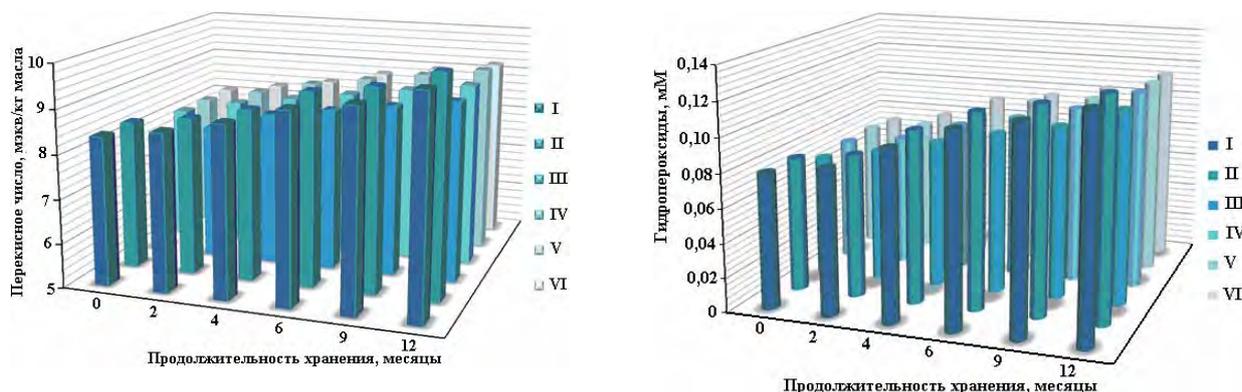


Рис. 2. Динамика накопления пероксидов и гидропероксидов в сравниваемых образцах масла при хранении. I – масло без йода и экстрактов пряной зелени; II – масло с содержанием йода 1мкг I/мл; III, IV, V, VI – масла с содержанием йода (1мкг I/мл) и экстрактами пряной зелени (петрушки, укропа, чабреца и любистка соответственно)

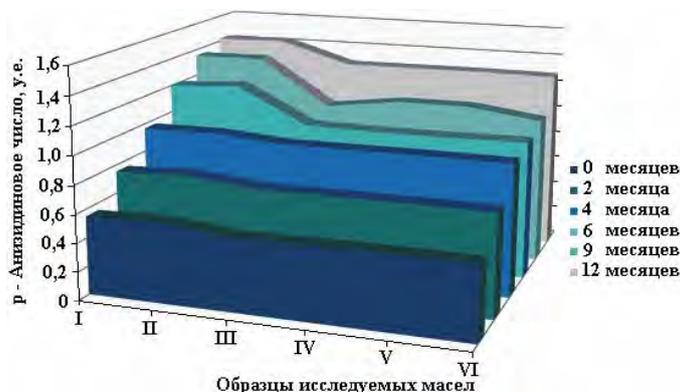


Рис. 3. Изменение р-анизидинового числа в сравниваемых образцах масла при хранении: I – масло без йода и экстрактов пряной зелени; II – масло с содержанием йода (1мкг I/мл); III, IV, V, VI - масла с содержанием йода (1мкг I/мл) и экстрактами пряной зелени (петрушки, укропа, чабреца и любистка соответственно)

Таблица 2. Динамика накопления перекисей и гидроперекисей в сравниваемых образцах масла

Продолжительность хранения, месяцы	Масло без йода и экстрактов пряной зелени		Масло с содержанием йода (1 мкг I/мл)		Масло с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактом петрушки		Масло с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактом укропа		Масло с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактом чабреца		Масло с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактом любистка	
	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ	Перекиси, мэкв/кг масла	Гидроперекиси, мМ
0	8,4±0,1	0,079±0,004	8,4±0,1	0,079±0,003	7,8±0,2	0,071±0,004	8,1±0,1	0,073±0,003	8,1±0,1	0,074±0,005	8,1±0,1	0,072±0,003
2	8,6±0,2	0,085±0,003	8,6±0,2	0,084±0,006	8,1±0,2	0,078±0,003	8,4±0,1	0,078±0,005	8,4±0,1	0,079±0,003	8,3±0,1	0,078±0,004
4	8,9±0,1	0,099±0,007	8,9±0,2	0,101±0,004	8,5±0,1	0,086±0,006	8,6±0,1	0,089±0,004	8,7±0,1	0,088±0,008	8,5±0,1	0,091±0,005
6	9,3±0,1	0,112±0,004	9,4±0,1	0,114±0,005	8,7±0,1	0,094±0,005	8,8±0,1	0,096±0,006	8,9±0,2	0,099±0,009	8,8±0,2	0,096±0,004
9	9,5±0,1	0,119±0,005	9,6±0,1	0,121±0,003	8,9±0,1	0,101±0,003	9,0±0,2	0,104±0,004	9,1±0,2	0,103±0,003	9,0±0,1	0,103±0,005
12	9,9±0,2	0,128±0,007	10,0±0,1	0,129±0,003	9,1±0,2	0,113±0,003	9,2±0,2	0,116±0,004	9,3±0,2	0,115±0,006	9,2±0,1	0,114±0,006

Известно, что перекисные и гидроперекисные соединения нестойкие. В процессе хранения они разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления растительных масел, более устойчивых карбонильных соединений – альдегидов, кетонов и их производных с углеродной цепочкой различной длины.

Если пероксиды и гидропероксиды не влияют на изменение органолептических показателей масел, то альдегиды и кетоны, образующиеся на следующих стадиях окисления, являются носителями неприятного вкуса и запаха окисленных растительных масел.

Кинетика изменения интенсивности накопления таких альдегидов, как 2,4-декадиеналь и 2-октеналя в сравниваемых растительных маслах, выраженная значением *p*-анизидинового числа, представлена на рис. 3.

Было установлено, что для всех исследуемых образцов количество накопившихся альдегидов в первые четыре месяца хранения не значительно отличается от соответствующих показателей сравниваемых образцов, варьируя от 0,5123 до 0,5492 у.е. (в свежих образцах) и от 0,9331 до 0,9714 у.е. (после четырех месяцев хранения). Вероятно, что в первые месяцы хранения процессы образования и накопления вторичных продуктов окисления – альдегидов в образцах растительных масел протекали не интенсивно, что обусловлено, по-видимому, особенностями самой системы.

Введение экстрактов пряной зелени в состав масел с содержанием йода 1 мкг/мл оказывает эффективное влияние на процессы стабилизации исследуемых масел. Так, значение *p*-анизидинового числа для масла без йода и экстрактов пряной зелени после 12 месяцев хранения составило 1,4216 у.е., а для масел с содержанием йода и экстрактами пряной зелени данная величина уменьшилась и варьировала от 1,2786 до 1,2834 у.е.

При сравнении антиокислительных свойств вводимых экстрактов пряной зелени (петрушки, укропа, чабреца и любистка) в образцы масла следует отметить, что наибольшее влияние на ингибирование процессов окисления последнего оказывают антиокислительные компоненты экстрактов петрушки и любистка (рис. 4).

Данная закономерность прослеживается и на значениях кислотного и перекисного чисел для соответствующих образцов масел. Большую стабильность масел с экстрактами пряной зелени петрушки и любистка по сравнению с маслами с экстрактами петрушки и любистка можно объяснить более эффективным стабилизирующим действием антиокислительных компонентов данной пряной зелени.

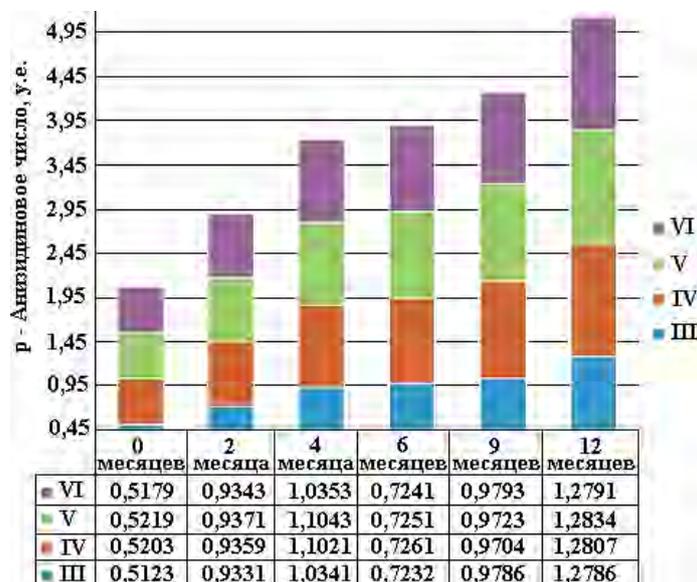


Рис. 4. Влияние антиокислительных компонентов пряной зелени на стабильность сравниваемых масел при хранении с содержанием йода (1 мкг/мл): III - петрушки, IV - укропа, V - чабреца и VI - любистка

Так как после 12 месяцев хранения масла с содержанием йода (1 мкг/мл) и экстрактами пряной зелени величина *p*-анизидинового числа для данных образцов масел уменьшается, следовательно, можно утверждать, что антиокислительные компоненты вводимых экстрактов пряной зелени действительно ингибируют процессы образования и интенсивности накопления вторичных продуктов окисления исследуемых образцов масел.

Заклучение

1. Разработана технология получения масла, обогащенного йодом с антиокислительными свойствами, благодаря содержащимся в нем антиокислительным компонентам пряной зелени. Обогащенное йодом стабильное масло профилактического действия можно использовать в качестве салатной заправки с целью придания приятного специфического аромата пряной зелени к различным холодным блюдам и закускам.

2. Изучены процессы образования и накопления первичных продуктов окисления исследуемых образцов масел. Установлено:

- ✓ накопление свободных жирных кислот в группе масел с содержанием йода (1 мкг I/мл) и экстрактами пряной зелени после 12 месяцев хранения происходит в меньшей степени, находясь в пределах от 0,291 до 0,294 мг КОН/г масла), в то время как в образце масла без йода кислотное число составило 0,315 мг КОН/г масла;
- ✓ суммарная скорость окислительных реакций, приводящих к образованию перекисей и гидроперекисей при хранении для группы стабильных масел с концентрацией йода (1 мкг I/мл) и экстрактами компонентов пряной зелени, ниже, чем для масла без йода и экстрактов пряной зелени и масла с содержанием йода (1 мкг I/мл) без экстрактов пряной зелени.

3. Введение экстрактов пряной зелени в состав масел с содержанием йода (1 мкг I/мл) эффективно влияет на процессы стабилизации исследуемых масел, то есть ингибирует интенсивность накопления вторичных продуктов окисления сравниваемых образцов масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. ICCIDD, UNICEF, WHO. *Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: A Guide for programme managers*. Second Edition, 2005.
2. ICCIDD, UNICEF. *Review of progress towards sustainable elimination of iodine deficiency in Thailand*, 2004.
3. *Monitoring universal salt iodisation programmemes*. UNICEF/PAMM/ICCIDD/WHO, 2005. 100 p.
4. Pandav C. *Worthwhile investment in health. Economic evaluation of IDD's control programme in Skim*. Delhi: Oxford University Press, 2007.
5. WHO, UNICEF and ICCIDD. *Progress towards the elimination of Iodine Deficiency Disorders (IDD) // WHO/Euro/NUT/ 2006*.
6. *Hotărâre cu privire la aprobarea programului național de eradicare a tulburarilor prin deficit de iod pina in anul 2010*. Monitorul oficial al RM, 1 iunie 2007.
7. *Starea de nutritie in Republica Moldova*. Raport UNICEF 1996- 2000, pag. 38.
8. Conferința „Deficiența de vitamine și minerale. Evaluarea prejudiciilor și auditul protecției pentru Moldova 2006. Scurtă expunere pentru factori de decizie”, Chișinău, Decembrie 2006.
9. Conferința Națională de Nutriție, Republica Moldova, Chișinău, 28 iunie 2007.
10. *Alimentația și nutriția umană în Republica Moldova*. Constatări și recomandări. UNICEF, Biroul pentru Moldova, 2000.
11. Abraham B., Webb K.L. *Interim evaluation of the voluntary iodine fortification program*. Canberra, Australian Food and Nutrition Monitoring Unit, Commonwealth of Australia, 2006.
12. Food Standards Australia New Zealand. 2004a. *Initial assessment report – proposal P230 iodine fortification*. Canberra: FSANZ.
13. Honein M.A., Paulozzi L.J, Mathews T.J et al. Impact of iodine fortification of the US food supply on the occurrence of neural tube defects. *JAMA* 285:2981 – 2986, 2006.
14. Liu S., West R., Randell E., Longrich L., O'Connor K S., Scott H., Crowley M., Lam A., Prabhakaran V., McCourt C. A comprehensive evaluation of food fortification with iodine. *BMC Pregnancy and Childbirth* 4:20, 2006.
15. Ray J G. Iodine food fortification in Canada. *Nutrition Review* 62:S35, 2006.
16. Stanley F., Eastman C., Mann J., Binns C. The Effectiveness of Mandatory Fortification as a public health strategy to increase nutrient intakes with reference to iodine and folate. 2005, 24 p.
17. Winger R.J., Koenig J., Je Lee, S. Wham and House D.A. *Technological Issues with Iodine Fortification of Foods*, Final Report for New Zealand Food Safety Authority, 2005.
18. Будагян Ф. Е., Смирнова Л.И. Влияние фенольных антиокислителей на усвояемость топленого свиного жира // Вопросы питания. 2005. Т. 21. № 2. С. 47–50.
19. Бухман Н.Д. Влияние антиокислителя пропилгаллата на пищевую ценность жира // Вопросы питания. 2006. Т. 21. № 1. С. 68–72.

20. Faria J.A.F. A Gas chromatographic Reactor for Measure the Effectiveness of Antioxidants for Poly unsaturated Lipids. J. Amer. Oil Chem. Soc. 2005. V. 59. № 12. P. 533–535.
21. Lillard D.A. Chemical Changes Involved in the Oxidation of Lipids in Foods. In: Lipids as a Source of Flavour, Washington, 2005. P. 68–80.
22. Денисов Е.Т. Константы скорости гомологических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1995. 711 с.
23. Гагарина А.Б., Писаренко Л.М., Эмануэль Н.М. Кинетическая характеристика ингибирующего действия 2-фенилдандиона – 1,3 в процессе цепного окисления // Доклады АН СССР. 1987. Т. 212. № 3. С. 653–656.
24. Моисеев В.В., Полуэктов И.Т. 2-арилдандионы – 1,3 – новый класс радикальноактивных соединений // Успехи химии. 1994. Т. 48. № 3. С. 471–491.
25. Cornell D.G., Nielbiss E.D., Pallansch M.J. Partition Coefficients of Some Antioxidants in Butteroil – Water Model Systems // J. dairy Sci. 2007. V. 53. № 11. P. 529–535.
26. Effectiveness in Intermediate Moisture Content Model Systems // J. Food. Sci. 2006. V. 39. № 3. P. 479–483.
27. Справочник по растворимости. М.; Л.: АН СССР, 1967. Т.1. 1870 с.
28. ГОСТ 26593-85. Метод определения перекисного числа пищевых масел и жиров.
29. Shanta N.C., Decker E.A. Rapid, sensitive, iron-based spectrophotometric methods for determination of peroxides values of food lipids. J. AOAC 1994, 77, p. 421–424.
30. IUPAC, *Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives.*, 7th ed., Method Number 2.504 *Determination of the p-anisidine value (p-A/V.)*, Blackwell Scientific Publications, Boston, MA and Oxford, UK (1987).
31. Bird R.P and Draper H.H. Comparative studies on different methods of malonaldehyde determination. *Methods Enzymol.*, 105, 1984, p. 184–191.
32. *Snedecor G.W. and Cochran C.W. Statistical methods*, 8th ed.; Iowa State University Press: Ames, IA, 1989; p. 343–438.
33. Popovici C., Haritonov S., Deseatnicov O., Sturza R. Study of the incorporation of iodine in vegetal oils. *Journal of the university of chemical technology and metallurgy. Bulgaria: UCTM.* 2006. Vol. 41. Nr. 4. P. 449–456. **ISSN 1311-7629.**
34. Deseatnicov O., Sturza R., Haritonov S., Popovici C. Issledovanie fizico-himiceskih svoystv obogashionnogo iodom podsolnecinogo masla. *Revista „Электронная обработка материалов”.* Chişinău. 2006. Nr. 4 . P. 73–78. **ISSN 0013-5739.**
35. Sturza R., Deseatnicov O., Popovici C. Brevet de invenție. Procedeu de obținere a uleiului de floarea – soarelui cu valoare biologică sporită. Nr. Hotărârii de acordare **5111** din 2007.04.12, Nr. depozit: a 2006 0186.
36. STAS 1129 – 93, *Ulei de floarea soarelui.* Condiții tehnice.

Поступила 18.04.08

Summary

Many studies focused on the stabilization of edible oils. For decrease the intensity of possible oxidizing reactions formation and for increase life storage of examined sun flower oil fortified with iodine was formulated the aim to obtain sun flower oil with high anti-oxidative properties, using such natural antioxidants as plant extracts. Obtained results of this study demonstrated that plants antioxidants effective stabilize and inhibit formation of primary and secondary products of oxidation of investigated samples of oils.
