

ПЕРАПРАЦОЎКА І ЗАХАВАННЕ СЕЛЬСКАГАСПАДАРЧАЙ ПРАДУКЦЫІ

УДК 665.345.4

О. И. ШАДЫРО, А. А. СОСНОВСКАЯ, И. П. ЕДИМЕЧЕВА

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛЬНЯНОГО МАСЛА ОТ ОКИСЛЕНИЯ

*Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
г. Минск, Республика Беларусь, e-mail: shadyro@open.by*

(Поступила в редакцию 27.05.2014)

Введение. Окисление липидов приводит к образованию токсичных соединений, изменению вкуса и запаха растительных масел и других жиросодержащих продуктов, снижению их качества и питательной ценности, а значит, и сроков годности. Для защиты жиросодержащих продуктов от окислительного старения и увеличения сроков хранения наиболее эффективным является использование антиоксидантов (АО) [1]. Синтетические АО, такие как бутилгидроксианизол (БГА), бутилгидрокситолуол (БОТ) и трет-бутилгидрохинон, широко используются в пищевой промышленности, так как они достаточно эффективны и менее дороги, чем натуральные АО. Однако их применение в последнее время в ряде стран ограничено из-за возможных нежелательных последствий для человека [2]. В связи с этим в настоящее время наблюдается тенденция замены синтетических антиоксидантов натуральными, которые являются более безопасными, не проявляющими отрицательного воздействия на организм даже при длительном применении [3]. При этом эффективность природных антиоксидантов значительно варьируется в зависимости от типа продуктов, их АО-эффекты в различных пищевых системах часто трудно предсказать.

Льняное масло – богатый источник альфа-линоленовой кислоты (АЛК), которая относится к семейству полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-3. Большое содержание АЛК с тремя реакционноспособными двойными связями в молекуле обуславливает высокую склонность льняного масла к окислению. Для ингибирования процессов окисления льняного масла ранее исследовали экстракты розмарина, лабазника, синюхи голубой, порошка стручкового перца, пророщенных соевых бобов, мяты, гвоздики [3–8]. Показано, что экстракт розмарина более эффективно защищает полиненасыщенные растительные масла от окисления по сравнению со смесями токоферолов растительного происхождения, а также такими синтетическими антиоксидантами, как БГА и БОТ. В то же время добавки экстракта розмарина оказались мало эффективными в ингибировании окисления льняного масла [4]. В большей степени увеличивали окислительную стабильность льняного масла спиртовые экстракты корней синюхи, листьев лабазника, стручкового перца [3, 5, 6]. Необходимо отметить, что многие компоненты спиртовых растительных экстрактов плохо растворимы в растительных маслах, что не только уменьшает их эффективность в ингибировании окислительных изменений масел, но и обуславливает мутность масел с добавками таких экстрактов. Поэтому использование масляных экстрактов, в которые переходят только жирорастворимые компоненты растительного сырья, заслуживает внимания при разработке технологий производства устойчивых к окислению льняного и других полиненасыщенных растительных масел. В то же время данных об антиоксидантной активности масляных растительных экстрактов на основе льняного масла недостаточно.

Цель настоящей работы – исследование эффективности применения лекарственного и пряно-ароматического растительного сырья для повышения окислительной стабильности льняного масла.

Материалы и методы исследований. Исследования проводили в лаборатории химии свободнорадикальных процессов НИИ ФХП БГУ в 2013–2014 гг. Для исследований использовали льняное масло, полученное на предприятии ООО «Клуб «Фарм-Эко» (г. Дрогичин Брестской обл.) путем холодного отжима из целых очищенных семян льна на шнековом прессе (температура масла на выходе из пресса не превышала 60 °С) с последующим отстаиванием в течение суток. Для отжима масла брали семена льна-долгунца, возделываемого на территории Республики Беларусь.

В качестве растворителя для ВЭЖХ использовали метанол от Roth. Гексан (х.ч.), хлороформ (х.ч.), изооктан (х.ч.), ацетон, 2-пропанол (чда) от НП ООО «Беллеспхимкомплект» (РБ), этанол-ректификат-люкс (96 об%) от концерна «Белгоспищепром» использовали без предварительной очистки. Калий йодистый, калия гидроксид, уксусная кислота, натрия тиосульфат, натрия сульфат были марки «х.ч.» от РЕАХИМ. Все эти реагенты применяли без предварительной очистки. Продажный *n*-анизидин от РЕАХИМ (РФ) перед использованием очищали методом вакуумной сублимации.

Растительные масляные экстракты готовили с использованием лекарственных трав (зверобоя, шалфея, тимьяна), плодов шиповника, пряностей (семена гвоздики, корни куркумы, имбиря), ароматических семян (тмин). Для получения экстрактов льняное масло помещали в колбу с притертой пробкой, в колбу с маслом вносили сухой порошок растительного сырья (влажность не более 4 %), перемешивали содержимое колбы в шюттель-аппарате в течение 2 ч, выдерживали смесь в темноте в течение 2 сут при периодическом перемешивании, затем выдерживали смесь в течение суток для осветления. После отстаивания смеси отделяли осветленную часть экстракта декантированием и дополнительно фильтровали через марлевый фильтр. Массовое соотношение растительного сырья и льняного масла при проведении экстракции для зверобоя составляло 1:20, шалфея, тимьяна, тмина, гвоздики, куркумы и имбиря – 1:10, шиповника – 1:5.

Для оценки скорости окисления контрольные образцы льняного масла и образцы масляных растительных экстрактов массой (80 ± 0,1) г хранили в течение 12 мес при комнатной температуре (20 ± 5) °С в темноте, в открытых флаконах из темного стекла вместимостью 100 мл (при свободном доступе кислорода воздуха), при этом соотношение площади поверхности контакта с воздухом к объему масла было 0,20 см⁻¹. Периодически с интервалом 1–2 мес изымали три флакона каждого образца и определяли в пробах масла количество гидропероксидов и вторичных продуктов окисления, другие необходимые показатели качества.

Для определения жирнокислотного состава глицеридов льняного масла проводили их переэтерификацию по стандартному методу (ГОСТ 30418–96) с последующим хроматографическим анализом полученных метиловых эфиров на газовом хроматографе «Shimadzu» GC-17A согласно [9]. Содержание индивидуальных токоферолов и фитостероинов в пробах определяли методом ГЖХ, как описано в [10]. Для определения каротиноидов и коэнзимов Q использовали метод обращенно-фазовой ВЭЖХ согласно [9]. Перекисное, кислотное и анизидиновое числа (ПЧ, КЧ, АЧ) в пробах определяли в соответствии со стандартными методами – СТБ ГОСТ Р 51487, ГОСТ Р 50457, СТБ 1869 (ISO 6885).

Все измерения были выполнены трижды и результаты представлены как среднее арифметическое ± стандартное отклонение (*SD*). Данные считали достоверными при $P < 0,05$.

Результаты и их обсуждение. В таблице приведены полученные нами данные об основных показателях качества льняного масла, использованного для получения растительных масляных экстрактов. Согласно экспериментальным данным, льняное масло содержит большое количество ПНЖК, из которых 83,4 % приходится на долю АЛК (омега-3), а также комплекс жирорастворимых минорных компонентов – токоферолов, каротиноидов, коэнзимов Q, фитостеролов, в значительной степени обеспечивающих окислительную стабильность масла. В составе композиции эндогенных антиоксидантов основными являются токоферолы. При этом в изученном льняном масле на долю γ-токоферола, который является основной формой витамина E в пищевых продуктах, приходится 92,4 % от общего количества токоферолов. Известно, что антиокислительная активность γ-токоферола в растительных маслах, как правило, значительно превышает активность α-токоферола [11]. Основным каротиноидом льняного масла является лютеин, содержание которого составляет 71,9 % от общего количества каротиноидов, на долю β-каротина

приходится только 9,3 %. Основными фитостеролами являются β -ситостерол, кампестерол и циклоартенол, на долю которых приходится 30,3; 19,4 и 37,5 % от суммарного содержания фитостеролов соответственно.

Характеристика льняного масла

Показатель	Значение	Показатель	Значение
Жирные кислоты, % от суммы		Каротиноиды, мг%:	
С 16:0	3,97 ± 0,19	β -каротин	0,28 ± 0,02
С 18:0	3,67 ± 0,18	лютеин	2,17 ± 0,10
С 18:1 омега-9	16,03 ± 0,80	другие	0,57 ± 0,03
С 18:2 омега-6	12,60 ± 0,63	сумма	3,02 ± 0,15
С 18:3 омега-3	63,51 ± 3,11	Фитостеролы, мг%:	
другие	0,24 ± 0,01	β -ситостерол	159,62 ± 14,37
сумма ПНЖК	76,11 ± 3,80	кампестерол	102,45 ± 9,22
Токоферолы, мг%:		циклоартенол	197,55 ± 17,71
гамма	46,55 ± 2,23	другие	67,78 ± 6,09
альфа	2,27 ± 0,11	сумма	527,40 ± 47,46
дельта	1,56 ± 0,08	ПЧ, мг-экв O ₂ /кг	1,04 ± 0,05
сумма	50,38 ± 2,41	КЧ, мг КОН/г	0,82 ± 0,05
Коэнзимы Q, мг%		АЧ, у.е.	0,39 ± 0,02
Q ₁₀	2,93 ± 0,28		
Q ₉	1,32 ± 0,014		

Для приготовления масляных экстрактов использовали лекарственное и пряно-ароматическое растительное сырье, эффективность применения которого для ингибирования окислительных изменений льняного масла ранее практически не исследовалась.

Гидропероксиды – это основные первичные продукты окисления ненасыщенных жирных кислот. Перекисное число, характеризующее содержание в масле органических гидропероксидов, является одним из наиболее важных индикаторов качества масла при контроле степени его окисления. Известно, что первичные продукты окисления растительных и животных жиров нестабильны и легко распадаются, трансформируясь во вторичные продукты окисления, которые представляют собой сложную группу соединений, включающую различные альдегиды и кетоны, эпоксисоединения, спирты, кислоты, оксикислоты и др. [12]. Альдегиды и кетоны придают жирам неприятный вкус и/или запах и обладают высокой токсичностью. Показателем, характеризующим степень окислительной деструкции липидов пищевых продуктов и суммарное содержание вторичных продуктов окисления (α - и β -ненасыщенных альдегидов), является анизидиновое число. Величины ПЧ, АЧ и КЧ использованного в данной работе льняного масла (см. таблицу) свидетельствуют о достаточно высоком качестве исходного масла за счет низкого содержания в нем первичных и вторичных продуктов окисления, а также свободных жирных кислот (СЖК). Нами получены кинетические закономерности накопления пероксидных соединений, а также вторичных продуктов окисления – альдегидов – в льняном масле и в масляных экстрактах шалфея, зверобоя, шиповника, тмина, тимьяна, имбиря, куркумы, гвоздики в процессе их хранения при комнатной температуре в открытых флаконах (рис. 1, 2). Данные, характеризующие процесс окисления в условиях свободного доступа воздуха, позволяют в какой-то мере моделировать процесс окислительного «старения» льняного масла, протекающий после вскрытия потребительской тары и поступления кислорода воздуха.

На основании полученных данных о количестве пероксидных соединений, накапливающихся за 12 мес хранения в образцах льняного масла и растительных экстрактов на его основе, изученное растительное сырье в порядке убывания ингибирующей активности и, соответственно, возрастания значений ПЧ образцов можно расположить в следующей последовательности: шалфей (26,1) > тмин (65,8) > куркума (86,1) > имбирь (126,0) > контроль (льняное масло) (140,2) > гвоздика (152,6) > шиповник (186,9) > тимьян (195,4) > зверобой (365,0). Таким образом, комплекс жирорастворимых биологически активных веществ, извлекаемых из изученного растительного

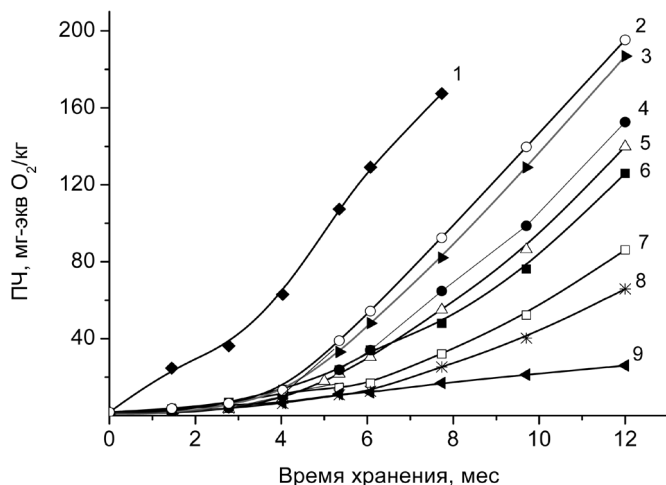


Рис. 1. Накопление гидропероксидов при хранении льняного масла и масляных растительных экстрактов при комнатной температуре и свободном доступе кислорода воздуха: 1 – зверобой; 2 – тимьян; 3 – шиповник; 4 – гвоздика; 5 – масло без добавок (контроль); 6 – имбирь; 7 – куркума; 8 – тмин; 9 – шалфей

сырья при экстракции льняным маслом, и минорных компонентов самого льняного масла (токоферолы, каротиноиды, коэнзимы Q , фитостеролы, фосфолипиды и др.) наиболее эффективно ингибирует процесс окислительной порчи масла в случае использования шалфея и тмина (значения ПЧ экстрактов снижаются по сравнению с контролем в 5,4 и 2,1 раза соответственно). Компоненты масляных экстрактов гвоздики, шиповника, тимьяна и зверобоя проявляют в льняном масле проокислительную активность, которая является максимальной для зверобоя.

Контролировали также изменение кислотного числа, характеризующего суммарное количественное содержание СЖК, в льняном масле без добавок и в растительных масляных экстрактах при хранении их в условиях свободного доступа кислорода воздуха. Установлено, что в контрольном образце льняного масла значение КЧ увеличилось от 0,82 мг КОН/г в свежем масле до 1,18 мг КОН/г после 12 мес хранения. В масляных экстрактах шалфея и тмина значение КЧ за это же время увеличилось до 0,96 и 1,02 мг КОН/г соответственно.

Нами определено содержание токоферолов и каротиноидов в изученных экстрактах. В экстрактах шалфея, шиповника и тмина токоферолов больше, чем в льняном масле, на 9,8, 6,1 и 3,1 % соответственно. При этом в экстракте шалфея увеличивается содержание всех структурных изомеров токоферола, присутствующих в исходном льняном масле, и в большей степени δ -токоферола (в 2,8 раза). Содержание каротиноидов также самое большое в экстракте шалфея – на 34,8 % больше, чем в льняном масле, причем это увеличение происходит, главным образом, за счет β -каротина (в 3 раза). Кроме каротиноидов и токоферолов листья шалфея содержат также, согласно [13], флавоноиды, алкалоиды, дубильные вещества, смолистые вещества, хлорогеновую и другие фенолкарбоновые кислоты, пинен, цинеол, туйон, туйол, борнеол, сальвен и другие терпеновые соединения, сесквитерпены, тритерпеноиды, в том числе урсоловую и олеаноловую кислоты, танины, сапонины. Значительная часть этих соединений может переходить в масляные

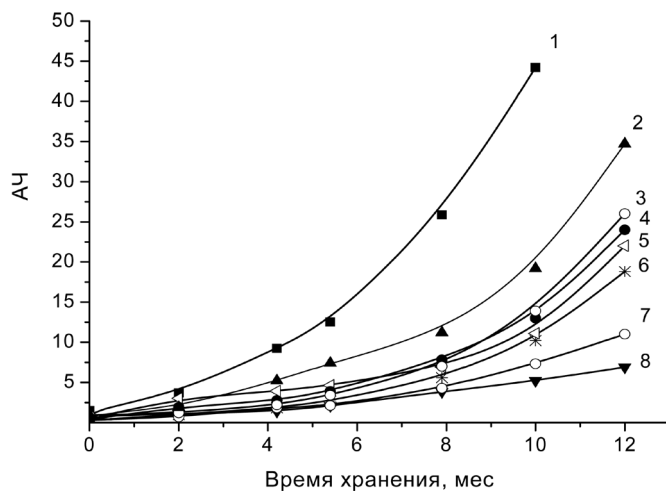


Рис. 2. Накопление вторичных продуктов окисления при хранении льняного масла и масляных растительных экстрактов при комнатной температуре и свободном доступе кислорода воздуха: 1 – зверобой; 2 – тимьян; 3 – гвоздика; 4 – шиповник; 5 – имбирь; 6 – масло без добавок (контроль); 7 – тмин; 8 – шалфей

экстракты. Большое разнообразие функциональных антиоксидантов в одной субстанции натурального экстракта предоставляет возможность существенного повышения эффективности стабилизации липидов льняного масла.

Заключение. Изучена эффективность применения лекарственного и пряно-ароматического растительного сырья (шалфей, зверобой, тимьян, шиповник, тмин, имбирь, куркума, гвоздика) для повышения окислительной стабильности льняного масла. На основании кинетических закономерностей накопления первичных и вторичных продуктов окисления – пероксидных соединений и ненасыщенных альдегидов – в льняном масле и масляных растительных экстрактах на его основе показано, что комплекс жирорастворимых биологически активных веществ экстрактов наиболее эффективно ингибирует процесс окислительной порчи масла в случае шалфея и тмина (значения ПЧ экстрактов после 12 мес хранения снижаются по сравнению с контролем в 5,4 и 2,1 раза соответственно). Изученное растительное сырье в порядке убывания ингибирующей активности можно расположить в следующей последовательности: шалфей > тмин > куркума > имбирь. Компоненты масляных экстрактов гвоздики, шиповника, тимьяна и зверобоя проявляют в льняном масле прооксидантную активность, которая является максимальной для зверобоя.

Масляные экстракты листьев шалфея и тмина могут быть рекомендованы в качестве антиоксидантов, обеспечивающих эффективную защиту от окисления и продление сроков годности льняного масла и продуктов на его основе.

Литература

1. Frankel, E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality / E. N. Frankel // Food Chemistry. – 1996. – Vol. 57. – P. 51–55.
2. Studies on antioxidant; their carcinogenic and modifying effects on chemical carcinogenesis / N. Ito [et al.] // Food Chemistry Toxicology. – 1986. – Vol. 24. – P. 1071–1081.
3. Yanishlieva, N. V. Stabilization of edible oils with natural antioxidants / N. V. Yanishlieva, E. M. Marinova // European J. Lipid Sci. and Techn. – 2001. – Vol. 103 (11). – P. 752–767.
4. Колар, М. Х. Натуральный антиоксидант – экстракт розмарина / М. Х. Колар, С. Урбанчич // Масла и жиры. – 2008. – № 3. – С. 26–28.
5. Башилов, А. В. Особенности кинетики перекисного окисления липидов в присутствии антиоксидантов растительного происхождения / А. В. Башилов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. аграр. навук – 2009. – № 1. – С. 110–113.
6. Антиоксидант льняного масла: пат. 15671 Респ. Беларусь, МПК С 11 В 5/00 / А. В. Башилов, Е. В. Спиридович, В. Н. Решетников; заявитель ГНУ «Центральный ботанический сад Национальной академии наук Беларуси» – № а 20101419; заявл. 01.10.2010, опубл. 30.04.2012 // Афіцыйны бюл. // Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 2. – С. 116.
7. Ruth, S. M. Influence of methanolic extracts of soybean seeds and soybean oil on lipid oxidation in linseed oil / S. M. Ruth, E. S. Shaker, P. A. Morrissey // Food Chem. – 2001. – Vol. 75. – P. 177–184.
8. Стабилизация окислительных процессов в льняном масле природным фитокомплексом антиоксидантов / С. Н. Никонович [и др.] // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2007. – № 2. – С. 20–22.
9. Шадыро, О. И. Химический состав и окислительная стабильность льняного масла / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // Пищевая промышленность: наука и технологии. – 2013. – № 4. – С. 99–106.
10. Шадыро, О. И. Влияние физической рафинации на содержание токоферолов и фитостерина в рапсовом масле / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // Масложировая промышленность. – 2008. – № 6. – С. 20–22.
11. Kamal-Eldin, A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols / A. Kamal-Eldin, L. A. Appelqvist // Lipids. – 1996. – Vol. 31. – P. 671–701.
12. Porter, N. A. Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids / N. A. Porter, S. E. Caldwell, K. A. Mills // Lipids. – 1995. – Vol. 30, N 4. – P. 277–290.
13. Дудченко, Л. Г. Пряно-ароматические и пряно-вкусовые растения: справочник / Л. Г. Дудченко, А. С. Козьяков, В. В. Кривенко; отв. ред. К. М. Сытник. – К.: Наукова думка, 1989. – 304 с.

O. I. SHADYRO, A. A. SOSNOVSKAYA, I. P. EDIMECHEVA

USE OF PLANT RAW MATERIALS FOR PROTECTION OF FLAXSEED OIL FROM OXIDATION

Summary

The paper studies the resistance to oxidation of flaxseed oil extracts from medicinal and aromatic plant raw materials (sage, St. John's wort, thyme, hips, caraway, ginger, turmeric, clove). It's established that liposoluble biologically active substances of the extracts inhibit the most effectively flaxseed oil oxidation when sage and caraway are used.