

УДК 664.3

Лабейко М.А.<sup>1</sup>, м.н.с., Литвиненко О.А.<sup>2</sup>, к.техн.н., с.н.с.,  
Любченко Н.М.<sup>2</sup>, магістр, Гладкий Ф.Ф.<sup>2</sup>, д.техн.н., професор

<sup>1</sup>Український науково-дослідний інститут олій та жирів НААН України,  
<sup>2</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## **ПРО ЗДАТНІСТЬ ПРИРОДНИХ АНТИОКСИДАНТІВ ВПЛИВАТИ НА ОКИСНЕННЯ ХАРЧОВИХ РОСЛИННИХ ОЛІЙ**

**Ключові слова:** природний антиоксидант, процес окиснення, соняшниковий шрот, диференціальний скануючий калориметр, період індукції, строк придатності, фенольні сполуки, хлорогенова кислота, кавова кислота

**Вступ.** Процеси вільнорадикального окиснення дуже небезпечні для організму будь-якої живої істоти. Особливо небезпечним вважають ланцюгове окиснення поліненасичених жирних кислот або пероксидне окиснення ліпідів (ПОЛ). У реакціях ПОЛ утворюється велика кількість ліпідних гідроперексидів, що володіють високою реакційною здатністю та чинять потужну руйнуючу дію на клітину [1]. Вважають, що ПОЛ є однією з причин підвищеного ризику розвитку раку, діабету, атеросклерозу, катаракти, артриту, інфекційних та респіраторних захворювань, різноманітних руйнівних процесів, пов'язаних зі старінням [2].

Слід зауважити, що процеси окиснення здатні псувати і харчові продукти, наприклад, жири та рослинні олії. Враховуючи той факт, що Україна знаходиться серед світових лідерів виробництва та експорту рослинних олій і, зокрема, соняшnikової, перед виробниками постає проблема щодо зберігання виробленої продукції та захисту її від окиснювального псування.

Вирішити дану проблему на олієжирових підприємствах можна кількома способами:

- виробництво продукції з мінімально можливим пероксидним числом (близько нуля), чого можна досягнути лише маючи добре налагоджений технологічний процес виробництва продукції та високоефективне обладнання;
- використання інертного газу – азоту, що є досить дорогою технологічною операцією;
- використання спеціальних сполук – антиоксидантів, що здатні пригнічувати зростання вмісту перексидів у продуктах.

Більшість виробників обирають саме третій спосіб, як найбільш економно вигідний. У харчовій та, зокрема, в олієжировій промисловості використовують антиоксиданти природного та синтетичного походження. В якості синтетичних антиокислювачів на теперішній час використовують бутилгідроксітолуол, бутилгідроксіанізол, трибутилгідрокінон та пропілгалат. Однак ці сполуки повинні бути використані чітко за призначенням і під суворим контролем у зв'язку з їх потенційною токсикологічною небезпекою для здоров'я людини [1].

Внаслідок цього виникає потреба в пошуку джерел безпечних природних антиоксидантів. В даному випадку в якості перспективної сировини можна розглядати соняшниковий шрот [3]. Цей вторинний продукт олієжирових виробництв, який в нашій країні виробляється у великій кількості та використовується в якості корму для сільськогосподарських тварин, виступає джерелом цінних природних компонентів, таких як соняшниковий білок [4–6], хлорогенова та кавова кислоти [7, 8]. Білок соняшnikового шроту можна отримувати та використовувати для збагачення харчових продуктів з метою надання їм функціонального призначення, а хлорогенову та кавову кислоти, що є поліфенольними сполуками, – як потужні природні антиоксиданти [9].

**Основна частина.** З джерел науково-технічної літератури відомо, що хлорогенова кислота (ХГК) – основна поліфенольна сполука насіння соняшнику. Її кількість складає 43–73 % усіх фенольних сполук, виділених із ядра насіння соняшнику [10, 11], що засвідчують найбільшу доцільність отримання саме ХГК. Однак слід зауважити, що ХГК не розчиняється у рослинних оліях, тому використання її в якості антиокислювача олій виявляється проблематичним. В той же час, аналізуючи властивості кавової кислоти, можна відзначити, що на відміну від ХГК вона в рослинних оліях розчиняється. Беручи до уваги цей факт, можна припустити, що доцільним було б виділити ХГК зі шроту у спиртовий екстракт та розкласти її на хінну і кавову кислоти з подальшим виділенням кавової кислоти з метою застосування в якості антиоксиданту для рослинних олій.

За вказаним способом отримано антиоксидантний продукт, що містить кавову кислоту, введено його до олії соняшnikової рафінованої у кількості 1 %, після чого за допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) [12–15] визначено період індукції дослідного зразка олії і контрольного – олії соняшnikової рафінованої без додавання антиоксиданту. Результати досліджень показано на рисунках 1 та 2.

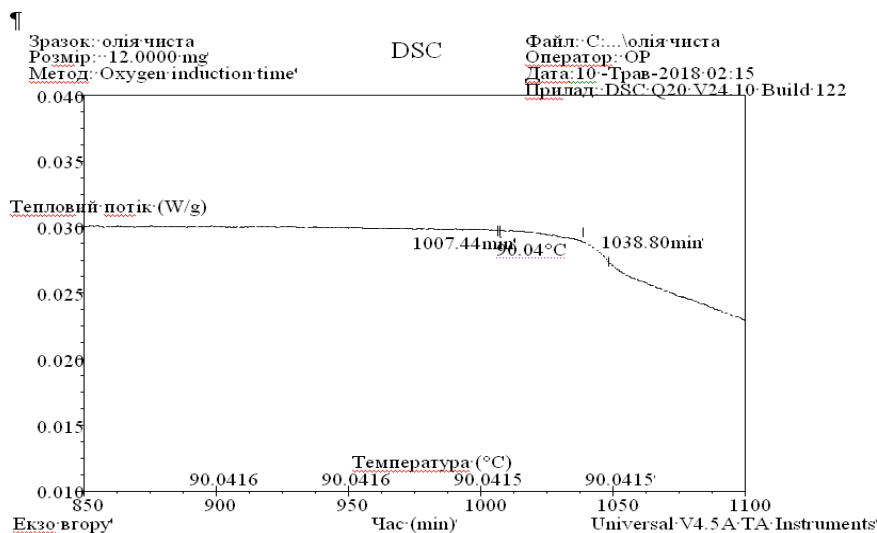


Рисунок 1 – Графік індукційного періоду контрольного зразка олії соняшnikової рафінованої

Аналізуючи отримані дані на графіках, слід акцентувати увагу на вагомій різниці у періодах індукції зразків досліджуваних олій, що наведено у таблиці 1.

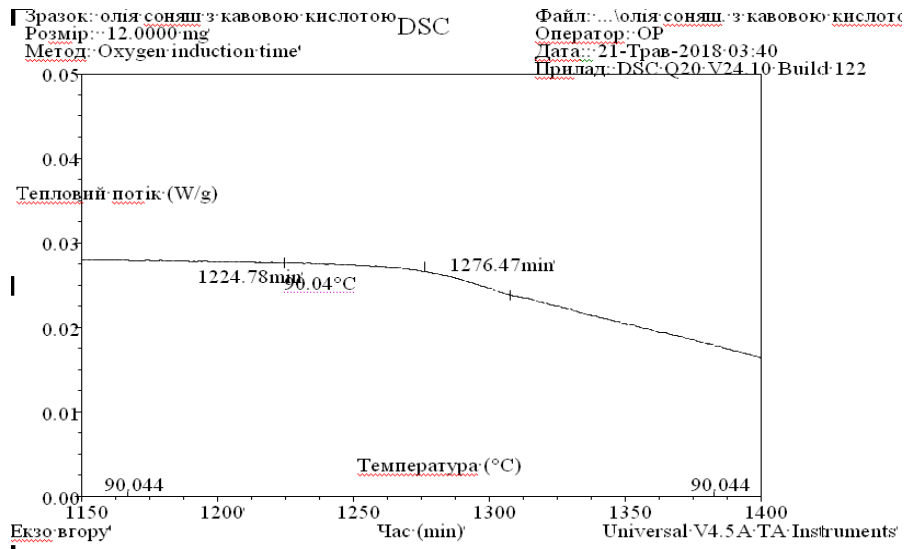


Рисунок 2 – Графік індукційного періоду зразка олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти у кількості 1 %

Таблиця 1 – Величини періодів індукції зразків олій

Назва зразка	Період індукції, хв.
Контрольний зразок	1038,80
Дослідний зразок	1276,47

Період індукції зразку олії з додаванням кавової кислоти у кількості 1 % перевищує період індукції зразку чистої олії на 23 %, що вказує на досить непогану ефективність отриманого продукту в якості антиоксиданту.

Важливим є той факт, що строк придатності контрольного зразка відомий і складає 10 місяців. Порівнюючи результати ДСК контрольного та дослідного зразків, встановлюємо термін придатності зразка з додаванням кавової кислоти на позначці 12 місяців.

Ефективність дослідного зразка підтверджено також даними, отриманими за допомогою статистичного методу визначення терміну придатності олій, що наведено у таблицях 2 та 3.

Аналізуючи дані таблиці 2, слід зазначити, що визначений термін придатності за температури 9–11 °С:

- для олії соняшникової рафінованої без антиоксиданту складає 85 діб;
- для олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти складає 137 діб.

Враховуючи коефіцієнт запасу для олій, згідно з МВ У 15.4-00334882-001:2009, який дорівнює 1,15, отримуємо фактичний термін придатності зразків:

- для олії соняшникової рафінованої без антиоксиданту складає 74 доби;
- для олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти складає 119 діб.

Аналогічно аналізуємо дані таблиці 3.

Визначений термін придатності за температури 20–23 °С:

- для олії соняшникової рафінованої без антиоксиданту складає 64 діб;
- для олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти складає 107 діб.

Враховуючи коефіцієнт запасу для олій, згідно з МВ У 15.4-00334882-001:2009, який дорівнює 1,15, отримуємо фактичний термін придатності зразків:

- для олії соняшникової рафінованої без антиоксиданту складає 56 доби;
- для олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти складає 93 діб.

Таблиця 2 – Результати проведених досліджень стосовно зміни показників зразків олії: смаку та запаху, кислотного числа (КЧ) та пероксидного числа (ПЧ) впродовж всього періоду досліджень за температури 9–11 °С

Дата проведення досліджень	Показники якості					
	Смак та запах		Кислотне число, мг КОН/г		Пероксидне число ½ О ммоль/кг	
	Олія без анти-оксиданту	Олія з кавовою кислотою	Олія без анти-оксиданту	Олія з кавовою кислотою	Олія без анти-оксиданту	Олія з кавовою кислотою
21.05.18 (початкові показники)	Смак знеособленої олії, без запаху		0,25	0,26	1,57	1,51
31.05.18	«-«		0,27	0,27	2,60	2,53
11.06.18	«-«		0,30	0,30	3,76	3,41
21.06.18	«-«		0,32	0,31	4,11	3,98
02.07.18	«-«		0,34	0,33	4,93	4,53
12.07.18	«-«		0,37	0,36	5,78	5,12
23.07.18	«-«		0,38	0,39	6,34	6,01
03.08.18	«-«		0,40	0,41	7,42	6,45
13.08.18	«-«		0,43	0,43	8,84	6,89
23.08.18	«-«		0,45	0,44	9,67	7,37
04.09.18	«-«		0,48	0,46	10,32	7,93
14.09.18	«-«		–	0,47	–	8,73
24.09.18	«-«		–	0,49	–	9,24
04.10.18	«-«		–	0,52	–	10,56

За розрахунками:

– термін придатності олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти за температури 9–11 °С складає на 28 % більше, ніж термін придатності олії соняшникової рафінованої без додавання антиоксиданту;

– термін придатності олії соняшникової рафінованої з додаванням кавової кислоти за температури 20–23 °С складає на 32 % більше, ніж термін придатності олії соняшникової рафінованої без додавання антиоксиданту.

Таблиця 3 – Результати проведених досліджень стосовно зміни показників зразків олії: смаку та запаху, КЧ та ПЧ впродовж всього періоду досліджень за температури 20–23 °С

Дата проведення досліджень	Показники якості					
	Смак та запах		Кислотне число, мг КОН/г		Пероксидне число ½ О ммоль/кг	
	Олія без антиоксиданту	Олія з антиоксидантом	Олія без антиоксиданту	Олія з антиоксидантом	Олія без антиоксиданту	Олія з антиоксидантом
21.05.18 (початкові показники)	Смак знеособленої олії, без запаху		0,25	0,24	1,57	1,51
31.05.18	«-«		0,28	0,27	3,72	2,29
11.06.18	«-«		0,31	0,30	5,13	3,96
21.06.18	«-«		0,34	0,33	6,27	4,73
02.07.18	«-«		0,37	0,37	7,88	6,12
12.07.18	«-«		0,40	0,40	9,02	7,03
23.07.18	«-«		0,43	0,43	10,56	8,86
03.08.18	«-«		–	0,45	–	9,33
13.08.18	«-«		–	0,48	–	10,25

**Висновки.** В ході досліджень отримано продукт, який введено до олії соняшникової рафінованої у кількості 1 %. За допомогою методу диференціальної скануючої калориметрії доведено антиоксидантну ефективність отриманого продукту. Результати досліджень підтверджено за допомогою статистичного методу визначення терміну придатності олій.

## Література

1. Шаповалова И.Е. Возможность использования подсолнечного шрота как источника природного антиоксиданта – хлорогеновой кислоты / И.Е. Шаповалова, З.П. Федякина // Олійно-жировий комплекс. – 2013. – №2 (41). – С.49–50.
2. Temple N.J. Antioxidants and disease: more questions than answers / N.J. Temple // Nutr Res. – 2000. – Vol. 20. – P. 449–459.
3. Литвиненко О.А. Виробництво харчових форм білків із насіння олійних культур / [О.А. Литвиненко, Ф.Ф. Гладкий, З.П. Федякіна]. – К.: Аграр. Наука, 2016. – 52 с.
4. Jabbar M.A. Effect of replacing cotton seed cake with sunflower meal in the ration of lactating crossbred cows / M.A. Jabbar, S. Ahmad, S.Riffat // J. Vet. Anim. Sci. – 2008. – N 1. – P. 11–13.
5. Пат. 75645 Україна, МПК А23К 1/14, А23J 3/00, В07В 15/00. Спосіб переробки екстракційного шроту з насіння соняшника для годівлі сільськогосподарських тварин та установка для безперервного здійснення способу / Ульріх Вальтер; заявник і патентовласник Вальтер Ульріх. – 20031110000; заявл. 30.03.2002; опубл. 15.05.2006. Бюл. №5.
6. Ланецкий В.А. Использование отходов масложировой промышленности / В.А. Ланецкий // Масложировая промышленность. – 2008. – №5. – С. 14–16.
7. Schmidt S. Potential application of oilseeds as source of antioxidants for food lipids – a review / S. Schmidt, J. Pokorny // Czech J Food Sci. – 2005. – Vol. 23. – P. 93–102.
8. Овчинникова С.Я. Определение хлорогеновой кислоты методом планарной хроматографии / С.Я. Овчинникова, Т.Д. Мезенова, Т.В. Орловская // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6.
9. Karamac M. Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds / M. Karamac, A. Kosinska, I. Estrella, T. Hernandez, M. Duen // Eur Food Res Technol. – 2012. – Vol. 235. – P. 221–230.
10. Pedrosa M.M. Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds / M.M. Pedrosa, M. Muzquiz, C. Garcia-Vallejo, C. Burbano, C. Cuadrado, G. Ayet, L.M Robredo. // J Sci Food Agric. – 2000. – Vol. 80. – P. 459–464.
11. Weisz G.M. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn / G.M. Weisz, D.R. Kammerer, R. Carle // Food Chem. – 2009. – Vol. 115. – P. 758–765.
12. Heussen P. Practical food applications of differential scanning calorimetry (DSC) [Text] / P. Heussen, P. Ye, K. Menard, P. Courtney // Differential scanning calorimetry: application note. – 2011. – P. 2–3.
13. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия [Текст] / А.Л. Емелина. – М.: Лаборатория химического факультета МГУ, 2009. – 42 с.
14. Nassu R.T. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique [Text] / R.T. Nassu, L.A.G. Goncalves // Grasas y Aceites. – Vol. 50. – Fasc. 1. – 1999. – P. 16–22.
15. Che Man Y.B. Monitoring of transesterification of palm oil by differential scanning calorimetry [Text] / Y.B. Che Man, T. Haryati, H.M. Ghazali, S. Jinap // Journal of food lipids. – 1999. – Vol. 6. – N. 3. – P. 215–232.

Bibliography (transliterated)

1. Shapovalova Y.E. Vozmozhnost yspolzovaniya podsolnechnogo shrota kak ystochnyka pryrodnoho antyoksydanta – khlorohenovoi kyslotu / Y.E. Shapovalova, Z.P. Fediakyna // Oliino-zhyrovyy kompleks. –2013. – №2 (41). – P. 49– 50.
2. Temple N.J. Antioxidants and disease: more questions than answers / Nutr Res N.J. Temple // Nutr Res. – 2000. – N 20. – P. 449–459.
3. Lytvynenko O.A. Vyrobnytstvo kharchovykh form bilkiv iz nasinnia oliinykh kultur/ [O.A. Lytvynenko, F.F. Hladkyi, Z.P. Fediakina]. – K.: Ahrar. Nauka, 2016. – 52 p.
4. Jabbar M.A. Effect of replacing cotton seed cake with sunflower meal in the ration of lactating crossbred cows / M.A. Jabbar, S. Ahmad, S.Riffat // J. Vet. Anim. Sci. – 2008. – N 1. – P. 11–13.
5. Pat. 75645 Ukraina, MPK A23K 1/14, A23J 3/00, B07B 15/00. Sposib pererobky ekstraktsiynoho shrotu z nasinnia soniashnyka dlia hodivli silskohospodarskykh tvaryn ta ustanovka dlia bezperervnoho zdiisnennia sposobu / Ulrikh Valter; zaiavnyk i patentovlasnyk Valter Ulrikh. – 20031110000; zaiavl. 30.03.2002; opubl. 15.05.2006. Biul. №5.
6. Lanetskiy V.A. Ispolzovanie othodov maslozhirovoy promyishlennosti / V.A. Lanetskiy // Maslozhirovaya promyishlennost. – 2008. – №5. – P. 14-16.
7. Schmidt S. Potential application of oilseeds as source of antioxidants for food lipids – a review / S. Schmidt, J. Pokorny // Czech J Food Sci. – 2005. – N 23. – P. 93–102.
8. Ovchinnikova S.Ya. Opredelenie hlorogenovoy kisloty metodom planarnoy hromatografii / S.Ya. Ovchinnikova, T.D. Mezenova, T.V. Orlovskaya // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. – 2013. – № 6.
9. Karamac M. Antioxidant activity of phenolic compounds identified in sunflower seeds / M. Karamac, A. Kosinska, I. Estrella, T. Hernandez, M. Duen // Eur Food Res Technol. – 2012. – Vol. 235. – P. 221–230.
10. Pedrosa M.M. Determination of caffeic and chlorogenic acids and their derivatives in different sunflower seeds / M.M. Pedrosa, M. Muzquiz, C. Garcia-Vallejo, C. Burbano, C. Cuadrado, G. Ayet, L.M Robredo. // J Sci Food Agric. – 2000. – Vol. 80. – P. 459–464.
11. Weisz G.M. Identification and quantification of phenolic compounds from sunflower (*Helianthus annuus* L.) kernels and shells by HPLC-DAD/ESI-MSn / G.M. Weisz, D.R. Kammerer, R. Carle // Food Chem. – 2009. – Vol. 115. – P. 758–765.
12. Heussen P. Practical food applications of differential scanning calorimetry (DSC) [Text] / P. Heussen, P. Ye, K. Menard, P. Courtney // Differential scanning calorimetry: application note. – 2011. – P. 2–3.
13. Emelyna A.L. Dyfferentsyalnaia skanyruishchaia kalorymetriya [Tekst] / A.L.Emelyna. – M.: Laboratoriya khymycheskoho fakulteta MHU, 2009. – 42 p.
14. Nassu R.T. Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique [Text] / R.T. Nassu, L.A.G. Goncalves // Grasas y Aceites. – Vol. 50. – Fasc. 1. – 1999. – P. 16–22.
15. Che Man Y.B. Monitoring of transesterification of palm oil by differential scanning calorimetry [Text] / Y.B. Che Man, T. Haryati, H.M. Ghazali, S. Jinap // Journal of food lipids. – 1999. – Vol. 6. – N. 3. – P. 215–232.

УДК 664.3

Лабейко М.А., Литвиненко Е.А., Любченко Н.М., Гладкий Ф.Ф.

### **О СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ВЛИЯТЬ НА ОКИСЛЕНИЕ ПИЩЕВЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ**

В статье освещен вопрос касательно возможности торможения окислительных процессов в растительных маслах, которые провоцируют не только порчу масел, но и способствуют развитию в них канцерогенов, опасных для здоровья потребителей. Рассмотрено использование антиоксидантов в качестве ингибиторов окислительной порчи, как приоритетное направление в данном вопросе. Описана возможность получения природных антиоксидантов из подсолнечного шрота – вторичного масличного сырья. Получен опытный образец с последующей проверкой его антиоксидантных свойств на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК). В процессе исследований образец показал антиокислительную эффективность, поэтому является целесообразным до-исследование состава и свойств полученного продукта.

Labeiko M.A., Litvinenko E.A., Liubchenko N.M., Gladkii F.F.

### **ABOUT THE ABILITY OF NATURAL ANTIOXIDANTS TO INFLUENCE THE OXIDATION OF FOOD VEGETABLE OILS**

The article highlights the question regarding the possibility of inhibition of oxidative processes in vegetable oils, which provoke not only deterioration of oils, but also contribute to the development of carcinogens in them that are dangerous to the health of consumers. Considered the use of antioxidants as inhibitors of oxidative damage, as a priority in this matter. The possibility of obtaining natural antioxidants from sunflower meal – secondary oilseed raw materials. A pre-production model was obtained with subsequent verification of its antioxidant properties on a differential scanning calorimeter (DSC). In the process of research, the sample showed antioxidant efficacy; therefore, it is reasonable to investigate the composition and properties of the obtained product.