

Мироненко Л.С., ас. каф., Тимченко В.К., к техн.н., проф.,
Первалов Л.І., к техн.н., проф., Арутюнян Т.В., к техн.н., доцент

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ БЕЗПЕКИ ТА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ САФЛОРОВОЇ ОЛІЇ

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
Харків, Україна*

Ключові слова: олія сафлорова, токсичні елементи, хлорогенові пестициди, мікотоксини, бенз(а)пірен, період індукції, антиоксиданти.

Вступ. Сучасні технології вирощування і переробки олійних культур в т.ч. малопоширених в Україні орієнтовані на виробництво широкого спектру повноцінних високоякісних жиромістивних продуктів харчування. Україна є експортером соняшникової олії та соняшникового шроту і в умовах світової організації торгівлі повинна забезпечувати контроль за показниками безпеки продукції, яку поставляє на світовий ринок. Цьому сприяє запровадження системи управління якістю та безпеки, яка базується на принципах стандартів Європейських систем ISO, EN та інших, а також завдяки імплементації системи НААСР (Hazard Analysis Critical Control Point) на олієжирових і харчових виробництвах [1]. Зараз в Україні здійснюється реформування системи забезпечення безпечності та якості продовольчої продукції [2].

До показників безпеки рослинних олій відносять: вміст токсичних елементів, хлорогенових пестицидів, мікотоксинів, радіонуклідів, бенз(а)пірену, а також показники окиснюваності – пероксидне та анізидинове числа [3].

Що стосується окиснювальної стабільності сафлорової олії, то слід зазначити наступне. Унікальний жирнокислотний склад олії сафлору (домінуюча кислота лінолева у кількості $\approx 75\%$) і низький вміст природних антиоксидантів (токоферолів) обумовлює низьку стійкість сафлорової олії до окиснення [4, 5]. Окисна стабільність нерафінованої сафлорової олії перешкоджає її зберіганню перед подальшою переробкою упродовж необмеженого терміну часу. Зазвичай індукційний період нерафінованої сафлорової олії без додавання антиоксидантів складає від 4-х до 8-ми год. після подрібнення насіння і знижується до 1–3 год. після 2–4 місяців зберігання [6,7].

Відомо, що сафлорову олію використовують у тих харчових продуктах, в яких бажаним є вміст поліненасичених незамінних жирних кислот. Її додають до складу майонезів, салатних дрсингів, рідких та м'яких маргаринів. Стабільність смаку була постійною проблемою для тих продуктів, які містили значну кількість сафлорової олії. Гідрогенізування підвищує її окиснювальну стабільність. Дійсно, гідрогенізовану сафлорову олію можна використовувати у маргарині чи шортенінгу для заміни жирової основи у звичній β' -кристалічній формі. Однак, автор публікації стверджує, що стабільність гідрогенізованої сафлорової олії є значно нижчою, ніж соєвої чи кукурудзяної олії, які затверджували до такого ж ступеню [8].

Відносно недавні дослідження [9] виявили позитивну дію екстрактів розмарина як антиоксидантів для сафлорової олії.

З огляду на широкий можливий спектр використання сафлорової олії у складі харчових продуктів, фармакопейних препаратах і косметичних засобів, а також на відсутність відповідного національного стандарту і доступних даних у закордонних джерелах науково-технічної інформації наукові дослідження щодо безпечності та стабілізації окиснювального псування олії сафлору є актуальними.

Постановка проблеми. Метою даного дослідження є визначення показників безпеки олії сафлорової з вітчизняних сортів насіння та дослідження її окиснювальної стабільності.

У відповідності із зазначеною метою сформульовано наступні задачі дослідження:

- визначити вміст токсичних елементів у сафлоровій олії;
- визначити вміст пестицидів у сафлоровій олії;
- визначити вміст мікотоксинів у сафлоровій олії;
- визначити вміст бенз(а)пірену у сафлоровій олії;
- дослідити окиснювальну стабільність сафлорової олії методом диференційної скануючої калориметрії.

Викладення основного матеріала дослідження. Визначення вмісту токсичних елементів (свинцю, кадмію, міді, цинку, заліза) чинним методом, що включає мінералізацію продукту (сафлорової олії) шляхом сухого або мокрого озолення і вимірювання концентрації елементу у розчині мінералізату за допомогою полум'яної атомної абсорбції. Експериментальні дослідження проведено згідно міждержавного ГОСТ 30178 [10]. Результати вимірювань представлено в табл. 1.

Очевидно, що вміст токсичних елементів у сафлоровій олії не перевищує норм, передбачених для рослинних олій [3].

Таблиця 1 – Вміст токсичних елементів у сафлоровій олії

Найменування елементу	Масова частка елементу, мг/кг	Збіжність, % відносний за умови P=0,95
Свинець	< 0,02	20,0
Кадмій	< 0,002	20,0
Мідь	< 0,05	20,0
Цинк	0,7	20,0
Залізо	0,7	20,0

Далі згідно з поставленими задачами у досліджуваному зразку олії сафлорової визначено:

- вміст пестицидів : ГХЦГ (суму ізомерів), ДДТ (суму метаболітів) і гептахлору згідно з методиками, представленими у міжнародному стандарті АОАС 2007.1 [11] з використанням методу газової хроматографії;

– вміст мікотоксинів (афлатоксину В₁ і зеароленону) за Методичними вказівками № 4082 [12]. Підтвердження наявності афлатоксинів здійснено за допомогою двомірної тонкошарової хроматографії, а кількісне визначення – високоефективної рідинної хроматографії;

– вміст бенз(а)пірену із застосуванням спектрофлуориметрії за низької і кімнатної температури та високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектором [13].

Результати цих досліджень зведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Характеристика деяких показників безпеки у сафлоровій олії

Найменування показнику безпеки	Вміст, мг/кг	Збіжність, % відносний за умови P=0,95
Пестициди:		
ГХЦГ (сума ізомерів)	< 0,001	25,0
ДДТ (сума метаболітів)	< 0,001	25,0
Гептахлор	< 0,001	25,0
Мікотоксини:		
афлатоксин В ₁	< 0,001	25,0
зеароленон	< 0,04	25,0
Бенз(а)пірен	0,5	45,0

Як свідчать результати, що наведено у табл. 2, вміст пестицидів, мікотоксинів і бенз(а)пірену відповідають нормативним показникам для рослинних олій [3].

Дослідження окиснювальної стабільності сафлорової олії методом диференційної скануючої калориметрії виконано за методикою, опрацьованої в лабораторії інструментальних досліджень Українського науково-дослідного інституту олій та жирів (м. Харків) [14].

У даному дослідженні використано олію сафлорову холодного віджиму нерафіновану. Окиснювальну стабільність олії сафлорової визначали шляхом вимірювання періоду індукції чистої олії у порівнянні з соняшниковою олією та з додаванням суміші токоферолів, а також водно-спиртових екстрактів кори дубу, листя зеленого чаю та листя евкаліпту. Для дослідження прийнято концентрацію суміші токоферолів 0,02 % до маси олії концентрацію водно-спиртових екстрактів – 0,02 % до маси олії у перерахунку на суху речовину.

Метод диференційної скануючої калориметрії дозволяє фіксувати різницю теплових потоків між тиглем із наважкою зразку та порожнім тиглем, за умов постійної температури або її зміни. В даному дослідженні зразок витримували за умов постійної температури 110 °С. Під час перебігу окиснювальних процесів у зразку значення сигналу – величини теплового потоку – змінюється, і на одержаній ДСК-грамі спостерігається різке зниження цього показника. За кривою на ДСК-грамі розраховують період індукції.

Результати дослідження для пресової сафлорової олії та з додаванням антиоксидантів показано на рис. 1.

На рис. 2 показано ДСК-граму окиснення олії соняшникової нерафінованої холодного пресування вимороженої першого гатунку.

В олії холодного пресування суттєва кількість супутніх речовин, у тому числі природних антиоксидантів, залишається. Таким чином, порівняно дві олії (сафлорову та соняшкову) за умов однакового способу їх одержання.

Як видно з наведених даних, період індукції соняшникової олії перевищує період індукції сафлорової олії у 1,22 рази, що підтверджує меншу окиснювальну стабільність сафлорової олії.

Аналогічні ДСК-грами одержано для олії сафлорової з додаванням 0,02 % мас. суміші токоферолів, водно-спиртових екстрактів кори дубу, листя зеленого чаю та евкаліпту. У табл. 3 зведено дані щодо періодів індукції, розрахованих ДСК-грамами досліджених систем.

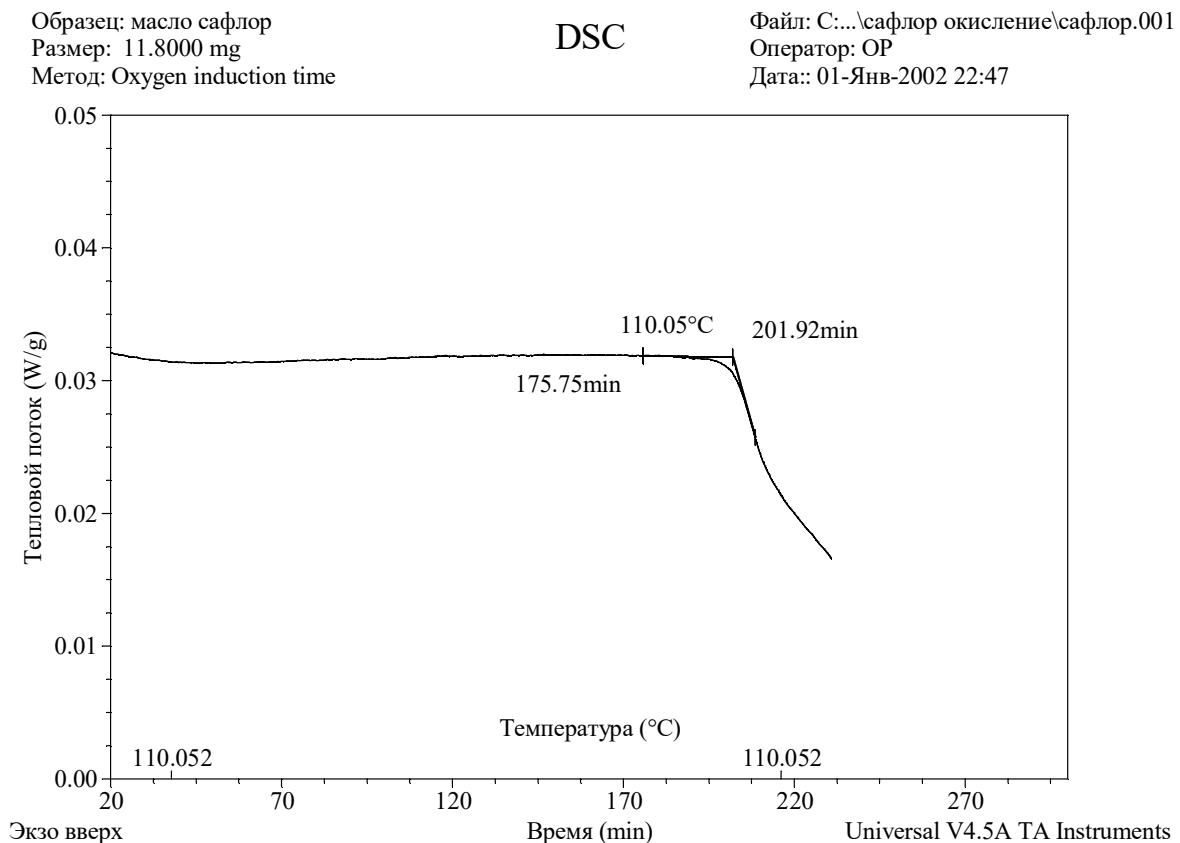


Рисунок 1 – ДСК-грама окиснення пресової сафлорової олії

Як видно з даних табл. 3, найбільший період індукції, тобто найбільшу окиснювальну стабільність виявлено в олії сафлорової з додаванням екстракту зеленого чаю. Період індукції при цьому збільшився у 2,39 рази. Найменшу ефективність серед досліджених антиоксидантів виявлено у водно-спиртового екстракту листя евкаліпту, збільшення періоду індукції становило лише величину у 1,62 рази більше, ніж у чистої сафлорової олії.

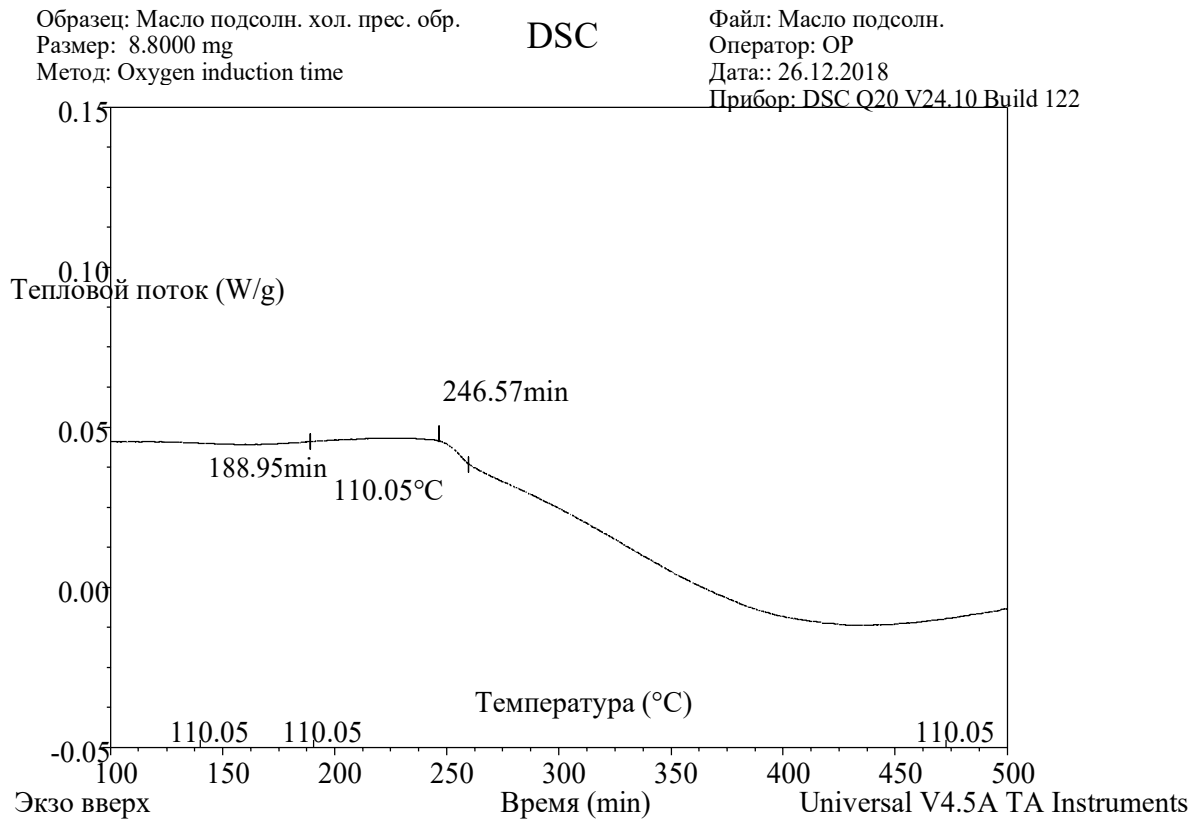


Рисунок 2 – ДСК-грама окиснення зразку олії соняшникової нерафінованої холодного пресування вимороженої першого гатунку

Таблиця 3 – Значення періодів індукції досліджених олій, в т.ч. з додаванням антиоксидантів

Досліджувана система	Період індукції, хв.
Олія сафлорова холодного віджиму	201,92
Олія сафлорова + 0,2% суми токоферолів	413,93
Олія сафлорова + 0,2% екстракту кори дуба	425,41
Олія сафлорова + 0,2% екстракту листя зеленого чаю	482,87
Олія сафлорова + 0,2% екстракту листя евкаліпту	327,45
Олія соняшникова холодного пресування	246,34

Висновки та перспективи подальших досліджень

Вперше проведено комплексне дослідження показників безпеки олії сафлорової з вітчизняного сорту насіння. Виявлено, що вміст токсичних елементів (свинцю, кадмію, міді, цинку, заліза); хлорогенових пестицидів: гексахлорциклогексану (сума ізомерів), діхлордифенілу (сума метаболітів), гептахлору; мікотоксинів (афлатоксину В₁ і зеароленону); бенз(а)пірену не перевищує показників, передбачених нормативними матеріалами для рослинних олій.

Одержані значення показників безпеки можна використовувати як довідкові дані, а також під час підготовки національного стандарту на олію сафлорову.

Дослідження окиснювальної стабільності олії сафлорової з визначенням періоду індукції дозволяє прогнозувати термін зберігання та запропонувати антиоксиданти (зокрема, екстракт листя зеленого чаю) для підвищення її антиокиснювальної здатності.

Подальші дослідження щодо олії з насіння сафлору вітчизняних сортів буде спрямовано на розробку технології видобування її, яка б забезпечила одержання харчової пресової олії.

Література

1. Левчук І.В., Осейко М.І., Тимченко В.К. Аналіз факторів небезпеки продукції у технології олієжирових виробництв // Технологічний аудит і резерви виробництва. – Харків: Технологічний центр, 2014. – Т.5. – №2(19). – С. 21–25.
2. Демидов І.М., Лозовицький О.С., Голомша Я.Я., Голодняк В.О., Кузнєцова І.В., Гетьман М.В., Гуртовий О.М. Дорожня карта законодавчого регулювання якості харчових продуктів: монографія. – Київ: ЦП «Компринт», 2018. – 197 с.
3. Олія соняшникова. Загальні технічні умови. ДСТУ 4492. – [Чинний від 01.01.2019]. – К.: Держспоживстандарт України, 2019р. – 31 с. (Національний стандарт України).
4. Руководство по методам исследования, теххимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Под ред. А.Г. Сергеева. – Л.: ВНИИЖ. – Т.5. – 501 с.
5. Patterson, H.B.W. Handling and storage of Oilseeds, Oils, Fats and Meal // Elsevier Science, Essex, 1989. – P. 1135.
6. J. Resken, J. Siebrecht, J. Hazebrock. Triacylglycerol composition and structure in genetically modified safflower and soybean oils // JAOCS, 1997. – Vol.74. – P.989–997.
7. Terrones, A., Wilson R.F. ed. Safflower: a speciality in the world market // Proceeding of the World Conference on Oilseed Processing and Utilization. – Champaign, J.L.: AOCS Press, 2001. – P. 145–150.
8. Blum, J.E. The role of safflower oil in edible oil application // JAOCS, 1966. – vol.43. – P. 416.
9. Храс А.Р., Хадолон М., Кнез З. и Бауман Д. Сравнение антиокислительного и синергетического действия экстракта розмарина с токоферолом, аскорбилпальмитином и лимонной кислотой в подсолнечном масле // Пищевая химия, 2000. – № 71. – С. 229–233.
10. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов: ГОСТ 30178. – [Введен 1998-01-01]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 8 с. (Міждержавний стандарт).
11. AOCS Official Method 2007.01. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: 2007 AOCS International.

12. Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания афлатоксинов в продовольственном сырье и пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной Хроматографии № 4082-86 от 20.03.86 МЗ СССР.

13. Продукти харчові. Методи визначення масової частки бенз(а)пірену: ДСТУ 4689. – [Чинний від 2007-07-01]. – Київ: Держспоживстандарт України, 2006 – 22с.

14. Методика визначення стійкості до окиснення олій та жирів методом дифференційної скануючої калориметрії / І.П. Петік, Н.С. Ситнік, Г.П. Білінська та ін.: – Харків: УкрНДІОЖ НААН України, 2017. –20 с.

Bibliography (transliterated)

1. Levchuk I.V., Osejko M.I., Ty'mchenko V.K. Analiz faktoriv nebezpeky` produkciyi u texnologiyi oliyezhy`rovy`x vy`robny`cztv // *Texnologichny`j audy`t i rezervy` vy`robny`cztva*. – Xarkiv: *Texnologichny`j centr*, 2014. – Т.5. – #2(19). – P. 21–25.

2. Demy`dov I.M., Lozovy`cz`ky`j O.S., Golomsha Ya.Ya., Golodnyak V.O., Kuznyeczova I.V., Get`man M.V., Gurtovy`j O.M. Dorozhnya karta zakonodavchogo regulyuvannya yakosti xarchovy`x produktiv: monografiya. – Ky`yiv: CzP «Kompry`nt», 2018. – 197 p.

3. Oliya sonyashny`kova. Zagal`ni texnichni umovy`. DSTU 4492. – [Chy`nny`j vid 01.01.2019]. – K.: *Derzhspozhy`vstandart Ukrayiny`*, 2019r. – 31 p. (*Nacional`ny`j standart Ukrayiny`*).

4. Rukovodstvo po metodam issledovaniya, tehnohimicheskomu kontrolyu i uchetu proizvodstva v maslozhirovoj promyshlennosti. Pod red. A.G. Sergeeva. – L.: VNIIZh. – Т.5. – 501 p.

5. Patterson, H.B.W. Handling and storage of Oilseeds, Oils, Fats and Meal // *Elsevier Science, Essex*, 1989. – P. 1135.

6. J. Resken, J. Siebrecht, J. Hazebroek. Triacylglycerol composition and structure in genetically modified safflower and soybean oils // *JAOCS*, 1997. – Vol.74. – P. 989–997.

7. Terrones, A., Wilson R.F. ed. Safflower: a speciality in the world market // *Proceeding of the World Conference on Oilseed Processing and Utilization*. – Champaign, J.L.: *AOCS Press*, 2001. – P. 145–150.

8. Blum, J.E. The role of safflower oil in edible oil application // *JAOCS*, 1966. – vol.43. – P. 416.

9. Hras A.R., Hadolon M., Knez Z. i Bauman D. Sravnenie antiokislitel'nogo i sinergeticheskogo dejstviya ekstrakta rozmarina s tokoferolom, askorbilpalmitinom i limonnoj kislotoj v podsolnechnom masle // *Pishevaya himiya*, 2000. – № 71. – P. 229–233.

10. Syre i produkty pishevye. Atomno-absorbcionnyj metod opredeleniya toksichnyh elementov: GOST 30178. – [Vveden 1998-01-01]. – Minsk: *Mezhgosudarstvennyj sovet po standartizacii, metrologii i sertifikacii*, 1996. – 8 p. (*Mizhderzhavny`j standart*).

11. AOCS Official Method 2007.01. Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: 2007 AOCS International.

12. Методические указания по обнаружению, идентификации и определению содержания афлатоксинов в продовольственном сыре и пищевых продуктах с помощью высокоэффективной жидкостной Хроматографии № 4082-86 от 20.03.86 МЗ СССР.

13. Produkty` xarchovi. Metody` vy`znachennya masovoyi chastky` benz(a)pirenu: DSTU 4689. – [Chy`nny`j vid 2007-07-01]. – Ky`yiv: Derzhspozhy`vstandart Ukrayiny`, 2006 – 22 p.

14. Metody`ka vy`znachennya stijkosti o oky`sennyya olij ta zhy`riv metodom dy`fferencijnoyi skanuyuchoyi kalory`metriyi / I.P. Petik, N.S. Sy`tnik, G.P. Bilins`ka ta in.: - Xarkiv: UkrNDIOZh NAAN Ukrayiny`, 2017. –20 p.

УДК 665.1:608.3:66-916.1

Мироненко Л.С., Тимченко В.К., Перевалов Л.І., Арутюнян Т.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКАЗНИКІВ БЕЗПЕКИ ТА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ САФЛОРОВОЇ ОЛІЇ

У статті наведено результати досліджень показників безпеки олії сафлору. Визначено вміст токсичних елементів (свинцю, кадмію, міді, цинку, заліза) чинним методом, що включає мінералізацію продукту (сафлорової олії) шляхом сухого або мокрого озолення і вимірювання концентрації елементу у розчині мінералізату за допомогою полум'яної атомної абсорбції. Також у досліджуваному зразку олії сафлорової визначено: вміст пестицидів і гептахлору згідно з методиками, представленими у міжнародному стандарті з використанням методу газової хроматографії та вміст мікотоксинів. Наявність афлатоксинів здійснено за допомогою двомірної тонкошарової хроматографії, а кількісне визначення – високоефективної рідинної хроматографії. Вміст бенз(а)пірену визначено із застосуванням спектрофлуориметрії за низької і кімнатної температури та високоефективної рідинної хроматографії з флуоресцентним детектором. Окиснювальна стабільність сафлорової олії досліджена методом диференційної скануючої калориметрії за методикою, опрацьованої в лабораторії інструментальних досліджень Українського науково-дослідного інституту олій та жирів. Також наведено ДСК-грами окиснення пресової сафлорової олії з додаванням антиоксидантів та зразку олії соняшникової нерафінованої холодного пресування вимороженої першого ґатунку. Наведено ДСК-грами одержані для олії сафлорової з додаванням суміші токоферолів, водноспиртових екстрактів кори дубу, листя зеленого чаю та евкаліпту. Найбільшу окиснювальну стабільність виявлено в олії сафлоровій з додаванням екстракту зеленого чаю. Найменшу ефективність серед досліджених антиоксидантів виявлено у водноспиртового екстракту листя евкаліпту. Проведене дослідження окиснювальної стабільності олії сафлорової з визначенням періоду індукції дозволяє прогнозувати термін зберігання та запропонувати антиоксиданти для підвищення її антиокиснювальної здатності.

Ключові слова: олія сафлорова, токсичні елементи, хлорогенові пестициди, мікотоксини, бенз(а)пірен, період індукції, антиоксиданти.

Мироненко Л.С., Тимченко В.К., Перевалов Л.И., Арутюнян Т.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ БЕЗОПАСНОСТИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ САФЛОРОВОГО МАСЛА

В статье приведены результаты исследований показателей безопасности масла сафлора. Определено содержание токсичных элементов (свинца, кадмия, меди, цинка, железа) действующим методом, включая минерализацию продукта (сафлорового масла) путем сухого или мокрого озоления и измерения концентрации элемента в растворе минерализата с помощью пламенной атомной абсорбции. Также в исследуемом образце масла сафлорового определены: содержание пестицидов и гептахлора, согласно методикам, представленным в международном стандарте с использованием метода газовой хроматографии и содержание микотоксинов. Наличие афлатоксинов осуществлено с помощью двухмерной тонкослойной хроматографии, а количественное определение - высокоэффективной жидкостной хроматографии. Содержание бенз(а)пирена определено с применением спектрофлуориметрии при низкой и комнатной температуре и высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектором. Окислительная стабильность сафлорового масла исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии по методике, разработанной в лаборатории инструментальных исследований Украинского научно-исследовательского института масел и жиров. Также приведены ДСК-граммы окисления прессовой сафлорового масла с добавлением антиоксидантов и образце масла подсолнечного нерафинированного холодного прессования вымороженного первого сорта. Приведены ДСК-граммы, полученные для масла сафлорового с добавлением смеси токоферолов, водно-спиртовых экстрактов коры дуба, листьев зеленого чая и эвкалипта. Наибольшую окислительную стабильность обнаружено в масле сафлоровом с добавлением экстракта зеленого чая. Наименьшая эффективность среди исследованных антиоксидантов обнаружено у водно-спиртового экстракта листьев эвкалипта. Проведенное исследование окислительной стабильности масла сафлорового с определением периода индукции позволяет прогнозировать срок хранения и предложить антиоксиданты для повышения ее антиокислительной способности.

Ключевые слова: масло сафлоровое, токсичные элементы, хлорогеновые пестициды, микотоксины, бенз(а)пирен, период индукции, антиоксиданты.

Mironenko L., Timchenko V., Perevalov L., Arutyunyan T.

RESEARCH OF SAFETY AND OXIDATIVE STABILITY OF SAFLOR OIL

This paper presents scientific research results of safflower oil safety attributes. The maintenance of toxic elements (lead, cadmium, copper, zinc, iron) was determined via available method, including product (safflower oil) mineralization through the instrumentality of

dry or wet combustion and measuring element concentration in mineralization solution by flame atomic absorption. In the tested sample of safflower oil we also determined such characteristics as: content of pesticides, heptachlorine and mycotoxins. Content of pesticides and heptachlorine was determined in accordance with procedures presented in the international standard using gas chromatography method. Availability and quantitative determination of aflatoxins was realized by dimeric thin-layer chromatography and by high-yield liquid chromatography respectively. Content of benz(a)pyrene was determined using spectrofluorimetry (under conditions of low and room temperature) and high-yield liquid chromatography with fluorescent detector. Oxidative stability of safflower oil has been investigated by differential scanning calorimetry according to method well-tested in instrumental research laboratory of Ukrainian research institute of vegetable oils and fats of the National academy of agricultural sciences of Ukraine. Oxidation DSC-grams of pressed safflower oil with addition of antioxidants and a sample of first rate unrefined chilled cold-pressed sunflower oil were also given. DSC-grams obtained for safflower oil with a mixture of tocopherols, aqueous alcoholic extracts of oak bark, green tea and eucalyptus leaves are presented. The uppermost oxidative stability was found in safflower oil with the addition of green tea leaves extract. The lowest effectivity among studied antioxidants was found in aqueous alcoholic extract of eucalyptus leaves. The conducted research of safflower oil oxidative stability with determination of induction period allows to forecast its shelf-life and to offer antioxidants for increasing antioxidant capacity of oil.

Key words: safflower oil, toxic elements, chlorogenic pesticides, mycotoxins, benz(a)pyrene, induction period, antioxidants.