

# СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ТОВАРОЗНАВСТВА ТА ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

УДК 665.3

Сирохман І. В.,

д.т.н., професор, завідувач кафедри товарознавства і технологій виробництва харчових продуктів, Львівський торговельно-економічний університет, м. Львів

## НАПРЯМИ ПІДВИЩЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ У ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ І ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ

**Анотація.** У статті систематизовано матеріали досліджень впливу різних чинників на окислювальну стабільність рослинних олій: селекційна ознака сортів олійних культур, жирнокислотний склад, вміст вільних жирних кислот, технологія екстракції, особливості процесу рафінації, зокрема температури дезодорування. Вагоме місце займають дослідження впливу різних чинників на зміну якості рослинних олій, наявності прооксидантів, у тому числі вільних жирних кислот, іонів перехідних металів та ін. Випробування спрямовані на стабілізацію якості олій, зокрема з використанням фенольних сполук, токоферолів, фосфоліпідів, вторинних антиоксидантів, синергістів. За результатами досліджень встановлені антиоксидантні властивості соєвого фосфатидного концентрату на оліях гідратованих і рафінованих, а також синергізм фосфоліпідів з аскорбіновою кислотою, флавоноїдами (кверцетином, моріном).

**Ключові слова:** рослинні олії, рафінування, зберігання, антиоксиданти, синергісти.

Syrohman I. V.,

Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Commodity Research and Technologies of Food Production, Lviv University of Trade and Economics, Lviv

## WAYS OF STABILITY IMPROVEMENT OF VEGETABLE OILS IN TECHNOLOGICAL PROCESSES AND DURING STORAGE

**Abstract.** The article systematized the research results of various factors influence on the oxidative stability of vegetable oils, in particular: breeding sign of oil crops sorts, fatty acid composition, the content of free fatty acids, extraction technology, features of the refining process including the deodorization temperature. An important place is occupied by the study of influence of various factors on quality change of vegetable oils, the presence of prooxidants, including free fatty acids, ions of transition metals etc. The implemented sampling is focused at stabilizing oil quality, including the use of phenolic compounds, tocopherols, phospholipids, secondary antioxidants, synergists. According to the research results, the antioxidant properties of soy phosphatide concentrate on hydrated and refined oils are determined as well as synergism of phospholipids with ascorbic acid, flavonoids (quercetin, maureen).

**Keywords:** vegetable oils, refining, storage, antioxidants, synergists.

**Постановка проблеми.** Важливим напрямком наукових досліджень можна вважати пошуки шляхів підвищення окислювальної стабільності рослинних олій у процесі технологічної переробки і зберігання. Внаслідок технологічної обробки рослинних олій відбувається значна втрата багатьох ендогенних антиоксидантів.

Розвиток окислювальних процесів призводить до появи в жирах і жировмісних продуктах сполук перекисного характеру, альдегідів, кетонів, низькомолекулярних кислот, окисикислот тощо. Завдяки цьому жири втрачають свою харчову цінність, стають токсичними та індукують розвиток окислювального стресу – ситуації, за якої виникає порушення балансу між утворенням активних форм кисню і

роботою антиоксидантної системи захисту. Цей процес зумовлює надлишкове внутрішньоклітинне накопичення вільних радикалів, активацію процесів і зростання в продукті кількості перекисних сполук ліпідів, а також є однією з універсальних форм відповіді організму на вплив несприятливих екзогенних і ендогенних факторів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Оригінальною за напрямом є розробка науково-дослідного інституту олійних культур – отримання без використання трансгенних рослин натуральної олії соняшника з насіння гібриду Оксі з максимальним рівнем окислювальної стабільності за рахунок поєднання високого вмісту олеїнової кислоти зі збільшенням

частки ендогенних антиоксидантів. Цю природну олію без додаткової хімічної модифікації і додавання екзогенних інгредієнтів можна використовувати для приготування продуктів з підвищеними вимогами щодо стійкості до окислення [1].

Для багатьох галузей промисловості, підприємств громадського харчування і кулінарії особливе місце може зайняти високоолеїнова соняшникова олія. За результатами дослідження змін величин перекисного, анідинового чисел і коефіцієнта екстинції встановлено, що олії високоолеїнових сортів соняшника більш стабільні відносно високих температур під час смаження у фритюрі, ніж традиційні [2].

Вагоме місце в наукових дослідженнях має пошук більш ефективних технологій екстракції з метою підвищення антиокислювальної стійкості і поліпшення якості оливкової олії одноразового віджиму. Встановлено, що перекисне число і кислотність були нижчі в олії, виробленій за технологією з низьким окислювальним стресом, яка містила також на 114% більше фенольних сполук, ніж олія, виготовлена за традиційною технологією [3].

Заслужують на увагу дослідження змін складу і властивостей олій на відповідних стадіях рафінації з використанням різних технологічних прийомів. Прикладом може слугувати підбір способу рафінування, оскільки він впливає на антиокислювальну активність і здатність олій зв'язувати вільні радикали. Наприклад, загальний вміст фенольних сполук (4,1-12,4 мг еквівалента галової кислоти на 100 г) і каротиноїдів (0,18-45,8 мг/100 г) корелював з антиокислювальною активністю ( $r = 0,6623-0,9878$ ). У процесі рафінації антиокислювальна активність, загальний вміст фенольних сполук і вміст каротиноїдів знижувались на 80%, 26-55% і 99%, відповідно, незалежно від способу рафінування. Найбільше зменшення антиокислювальної активності виявлено під час бланшування (41-48%), тоді як зниження загального вмісту фенольних сполук складало 45% і 23%, а каротиноїдів – 49% і 56% з використанням двох різних способів рафінування [4].

З урахуванням порівняно високої температури дезодорації проводяться дослідження її впливу на якісні характеристики рослинних олій. Дослідили вплив температури дезодорування (180-240°C) на окислення триацилгліцериду й утворення продуктів полімеризації в оливковій олії. Встановлено, що з підвищенням температури дезодорування збільшується вміст олігомерів триацилгліцериду і знижується кількість окислених триацилгліцеридів. Суттєво зростає рівень нелетких окислених сполук. Зроблений висновок, що зниження вмісту окислених триацилгліцеридів в олії підвищує її стійкість до окислення [5].

Заслужують на увагу дослідження щодо порівняння впливу температури і УФ-променів на прискорення псування олій. Встановлено, що зберігання олій за інших однакових умов показало гальмування окислювального псування в темному посуді та за температури кімнатного холодильника. Після відкриття упаковки за 1 міс. зберігання олій в рекомендованих умовах відбувається зменшення її біологічної цінності на 30% внаслідок руйнування подвійних зв'язків жирних кислот у тригліцеридах. Тому автори вважають, що термін зберігання рослинної

олії після відкриття упаковки не повинен перевищувати 1 міс. [6].

За результатами виконаних досліджень [7], вільні жирні кислоти вважають сильними прооксидантами як у наливному, так і в емульсованому жирі. Додавання олеїнової кислоти до емульсії “жир у воді” підвищує утворення гідропероксиду і гексаналю за концентрації вільних жирних кислот 0,1%. Проокислювальний вплив вільних жирних кислот залежить від їх виду з таким порядком швидкостей окислення ліпідів: лінолева кислота > ліноленова > олеїнова. Не встановлено значних розбіжностей у швидкостях окислення ліпідів під час порівняння ізомерів вільних жирних кислот з цис- або транс-подвійними зв'язками. Загалом зроблений висновок, що стійкість до окислення емульсії “олія у воді” значною мірою пов'язана з концентрацією і видом вільних жирних кислот.

Почали застосовувати опромінення потоком електронів як ефективний засіб зниження вмісту сальмонели в арахісовій олії. У наукових випробуваннях визначали зміну кольорових параметрів, перекисного числа та інших характеристик олій, а також зміни складу жирних кислот і амінокислот та рівень руйнування білка в олії методом електрофорезу в поліакриламідному гелі в присутності додецилсульфату натрію після його зберігання протягом 14 діб за температури 22°C. Збільшення дози опромінення призводить до зміни кольорових параметрів перекисного числа і кількості речовин, які взаємодіють з 2-тіобарбітуровою кислотою. Не зауважено суттєвих змін розтікання олій. Авторів вважають, що зміну якості олій в процесі опромінення потоком електронів необхідно враховувати під час розробки технології на основі споживчих переваг продукту [8].

Досліджена можливість стабілізації лляної олії чистими природними фенольними сполуками. Ця олія має високу біологічну цінність завдяки значному вмісту  $\alpha$ -лінолевої кислоти і  $\omega$ -3 жирних кислот, але вона легко піддається окисленню. Тому досліджена можливість використання чистих препаратів мірицитину, (+)-катехіну, геністеїну і кавової кислоти в концентрації 555 мкмоль/кг для захисту рафінованої лляної олії від окислення. Захисний вплив добавок оцінювали за рівнем утворення гідроперекисних сполук, вмісту  $\omega$ -3 жирних кислот і залишкового вмісту антиокислювачів в олії під час зберігання за температури 60°C. Встановлено, що кавова кислота, (+)-катехін і мірицитин більш ефективні, ніж синтетичний бутилоксианізол. Мірицитин активніше, ніж інші сполуки, сповільнює окислення  $\alpha$ -лінолевої кислоти. Хімічна структура фенольних сполук найбільшою мірою визначає їх антиокислювальну активність [9].

Послідовною адсорбцією на активованому вугіллі та хроматографічно на колонці з оксидом алюмінію із олій виділяли вільні від антиокислювачів триацилгліцероли, зокрема  $\beta$ -каротин. До триацилгліцеролів олій додавали  $\alpha$ -токоферол,  $\beta$ -каротин і аскорбілпальмітат індивідуально або в різних поєднаннях. Показано, що в процесі прискореного окислення за температури 60°C найбільш ефективним

виявився  $\alpha$ -токоферол концентрації 50 мкг/г. Поєднання цих антиокислювачів ще ефективніше сповільнювало окислення. Проокислювальний ефект спостерігали під час використання  $\beta$ -каротину й аскорбілпальмітату індивідуально або в подвійному поєднанні [10].

Заслужують на увагу узагальнені дані про синергетичні взаємодії антиокислювачів у жирових продуктах. Вони базуються на багатьох чинниках, які провокують перекисне окислення ліпідів. Важливо вміло підбирати антиокислювачі та їх комбінації, що забезпечують підвищення загальної антиокислювальної активності [11].

Встановлено, що тригліцериди оливкової олії окислюються набагато швидше в присутності  $\beta$ -каротину і повільніше – в присутності антиоксиданту, штучно доданого в олію за температури 110°C. Астаксантин захищає тригліцериди від окислення протягом  $\leq 10$  год. Його можна використовувати як альтернативу  $\beta$ -каротину у разі збагачення харчових олій, а також як харчовий барвник [12].

**Постановка завдання.** Метою статті є дослідження змін якості рослинних олій з урахуванням особливостей технологічної переробки, очищення та зберігання. Для підвищення стійкості рослинних олій під час зберігання підібрані антиоксиданти природного і синтетичного походження.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Активність фенольних антиокислювачів бутилокситолуолу (БОТ) і бутилоксіанізолу (БОА) досліджена нами на оліях різних способів очищення. Це сполуки фенольного типу, і, на думку багатьох вчених, вони містять рухомий атом водню, який інактивує активний і перексидний радикали, обриваючи тим самим реакційний ланцюг окислення.

Активність цих антиокислювачів досліджена нами на оліях різних способів очищення.

БОТ слабо гальмував перекисне окислення олії соєвої рафінованої дезодорованої (на 8%) і рафінованої недезодорованої (на 18%). Незначна інгібуюча дія БОТ також із вмістом моно- і діальдегідів, які реагують з 2-тіабарбітуровою кислотою, особливо олії соєвої нерафінованої і рафінованої недезодорованих.

В олії соєвій рафінованій містилось на 11% діальдегідів більше, ніж у нерафінованій. БОТ (0,02%) гальмував накопичення дослідних сполук в

олії нерафінованій на 8%, а в рафінованій – на 26%. Цю різницю можна пояснити наявністю природних антиокислювачів в олії нерафінованій. Аскорбінова кислота показала проокислювальні властивості. Одержані результати підтверджують те, що в оліях з високим ступенем ненасиченості та значним вмістом гідропероксидів суттєво знижується активність інгібітора. Вагома частка антиокислювача витрачається в реакціях з перексидними радикалами. Тому БОТ недоцільно додавати в олію соєву з перекисним числом понад 0,03-0,05% йоду або слід вводити разом із синергістами, які б забезпечили його регенерацію.

Невисокі стабілізуючі властивості БОТ на соєвій олії можна також пояснити тим, що в процесі її рафінування виділяється значна частка  $\beta$ -каротину і токоферолу, які проявляють синергетичний ефект, а на світлі захоплюють синглетні атоми кисню, генератором якого є хлорофіл.

На олії соєвій гідратованій з високим перекисним числом (0,056% йоду) помітні стабілізуючі властивості проявив фосфатидний концентрат (1%). Ефективність його складала 1,8-2,1 раза і зберігалась протягом усього періоду досліджень. Можливо, фосфоліпіди виділили частину пероксидів із реакції автоокислення за рахунок утворення комплексів. Виражений синергізм фосфолілідів встановлений з аскорбіною кислотою, завдяки якому обмежено збільшення перекисного числа в 2,2-2,4 раза.

На дослідних зразках олії виявлений нижчий синергізм між фосфоліпідами і флавоноїдами – кверцетином і моріном (0,2%), ефективність яких досягала 1,9-2,1 раза. Водночас стабілізуючі властивості цих добавок зберігаються на більш пізніх стадіях дослідження. Підвищені інгібуючі властивості виявлені в суміші фосфоліпідів із таніном – від 2,5 (3 доби) до 2,8 раза (8 діб). Тут особливо проявляється здатність танінів інактивувати вільні радикали, що обмежує розгалуження і прискорення ланцюгових реакцій.

Ефективність фосфоліпідів помітна і на вмісті карбонільних сполук, які реагують з бензидином (табл. 1).

Накопичення карбонільних сполук до 5-и діб відбувалось повільно, і в зразках олії з добавками їх містилось на 40-50% менше, ніж у контролі. За період з 5-и до 7-и діб кількість дослідних сполук в олії з добавками підвищилась приблизно в 2 рази. Разом з тим зросла ефективність добавок, яка коливалась у

Таблиця 1

**Зміна бензидинового числа олії соєвої гідратованої за температури 98 $\pm$ 2°C, Е 1%/1 см**

Антиокислювачі та синергісти, % до маси жиру	Тривалість зберігання, діб			
	3	5	7	9
Контроль (без добавок)	0,233	0,318	0,750	1,215
Фосфатидний концентрат, 1	0,183	0,232	0,425	0,865
Фосфатидний концентрат + аскорбінова кислота, 1 + 0,2	0,163	0,213	0,380	0,678
Фосфатидний концентрат + кверцетин, 1 + 0,2	0,177	0,229	0,415	0,683
Фосфатидний концентрат + морін, 1 + 0,2	0,168	0,232	0,440	0,615
Фосфатидний концентрат + танін, 1 + 0,2	0,134	0,208	0,390	0,564

межах 1,7-2,0 раза. Близька тенденція дії фосфатидного концентрату і синергістів збереглась і після 9-и діб.

Стабілізуючі властивості добавок виявлені і у вмісті продуктів окислення, які реагують з тіобарбітуровою кислотою (ТБК). Після 4-х діб у дослідних зразках містились переважно діальдегіди. В контрольному зразку їх кількість була в 1,5-2,5 раза вищою, ніж у зразках олії з добавками інгібіторів. Значне накопичення моно- і діальдегідів виявлено після 7-и діб. Різниця між показниками контролю і зразків з добавками коливалась у межах 1,5-1,9 раза. Водночас немає прямої залежності між розмірами цих показників і перекисним числом. У наступні 7 діб найменше зростання кількості діальдегідів виявлене у жирі з фосфатидним концентратом і аскорбіновою кислотою (1,17 раза), а також із фосфатидним концентратом і таніном (1,47 раза), фосфатидним концентратом і кверцетином (1,69 раза).

Кислотне число олії за час дослідження змінювалось менш помітно і не залежало від активності добавок.

На олії соняшниковій гідратованій досліджено антиоксидантні властивості фосфатидного концентрату (1%), а також у суміші з амінокислотами аланіном, аспаргіновою кислотою і фенілаланіном (по 0,02%). За температури  $98 \pm 2^\circ\text{C}$  фосфатидний концентрат обмежив накопичення первинних продуктів окислення приблизно в 2 рази.

Сполучення фосфоліпідів з амінокислотами посилило їх стабілізуючі властивості та забезпечило підвищену стійкість соняшникової олії до автоокислення. Найбільш високу синергетичну дію проявила суміш фосфоліпідів з аспарагіновою кислотою, яка забезпечила стабільність олії до окислення приблизно в 3 рази.

У всіх зразках олії з добавками містилось менше карбонільних сполук і вільних жирних кислот, хоч прямої кореляційної залежності між цими показниками не встановлено.

**Висновки і перспективи подальших досліджень у даному напрямі.** На основі виконаних досліджень можна стверджувати, що для обґрунтування доцільності використання антиоксидантів для рослинних олій важливо враховувати ступінь їх ненасиченості і вміст гідропероксидів, оскільки з підвищенням значень цих показників знижується ефективність внесених синтетичних стабілізаторів. Рафінування олій зумовлює виділення значної частки  $\beta$ -каротину і токоферолу, які проявляють синергетичний ефект.

Для олії гідратованої ефективним антиоксидантом став фосфатидний концентрат (1%), особливо з аскорбіновою кислотою, синергізм яких обмежив збільшення перекисного числа в 2,2-2,4 раза. Ефективність фосфоліпідів і флавоноїдів (кверцетину і моріну) була нижчою, але стабілізуючі властивості цих добавок зберігаються на більш пізніх стадіях дослідження.

Суміш фосфоліпідів з амінокислотами забезпечила підвищену стійкість до автоокислення соняшникової олії, тому в майбутньому доцільно провести

з цими стабілізаторами більш детальні дослідження, особливо на емульсійних жирах і жиромісних продуктах.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Демури Я. Н. Окислительная стабильность масла как селекционный признак подсолнечника / Я. Н. Демури, О. М. Борисенко, Т. М. Перетягина // *Масла и жиры*. – 2012. – № 4. – С. 6-7.
2. Григорьева В. Н. Сравнительное изучение подсолнечных масел (традиционное, высокоолеиновое) при жарении во фритюре / В. Н. Григорьева, Л. Н. Журавлева // *Современные методы направленного изменения физико-химических и технологических свойств сельскохозяйственного сырья для производства продуктов здорового питания : сборник научных трудов*. – М., 2011. – С. 98-101.
3. Effetto dell'estrazione a basso impatto ossidativo sulla capacita in vitro e sulla qualita di oli extra-vergini di olivadella Sardegna / [A. Del Caro, C. Fedda, A. Sanguinetti et al.] // *Riv. ital. Sostanzegrasse*. – 2012. – Vol. 89, № 4. – P. 247-252.
4. Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palvoils / [Aleksanda Szydłowska-Czerniak, Konrad Trokowski, Gyorgy Karlovits et al.] // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 129, № 3. – P. 1187-1192.
5. Influenza della temperatura di deodorazione sulla degradazione ossidativa di olio di oliva raffinato / [F. Caponio, V. M. Paradiso, V. Durante et al.] // *Riv. ital. sostanze grasse*. – 2012. – Vol. 89, № 4. – P. 263-268.
6. Новокшанова А. Л. Изменение биологической ценности растительного масла при хранении / А. Л. Новокшанова, А. Н. Утюгов // *Качество продукции, технологии и образование : материалы VII Всероссийской конференции*. – Магнитогорск, 2012. – С. 451-454.
7. Waraho Thaddao. Impact of free fatte acid concentration and structure on lipid oxidation in oil-in-water imulsions / Thaddao Waraho, D. Julians McClements, Eric A. Decker // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 129, № 3. – P. 854-859.
8. El-Rawas Amanda, Hvizdzar Andrea, Davenport Matthew [et al.] // *Food Chem.* – 2012. – Vol. 133, № 1. – P. 212-219.
9. Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds / [D. Michotte, H. Rogez, R. Chirinos et al.] // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 129, № 3. – P. 1228-1231.
10. Karabulat Ihsan. Effectsof $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene and ascorbyl palmitate on oxidative stability of butter oil triacylglycerols / Karabulat Ihsan // *Food Chem.* – 2010. – Vol. 123, № 3. – P. 622-627.
11. Синергетические взаимодействия антиоксидантов в жировых продуктах / В. А. Саркисян, Е. А. Смирнова, А. А. Кочеткова, В. В. Бессонов // *Пищевая промышленность*. – 2013. – № 3. – С. 14-17.
12. Zeb Alam. Carotenoids and triacylglycerols interactions dering thermal oxidation of refined olive oil / Zeb Alam, Murkovic Michad // *Food Chem.* – 2011. – Vol. 127, № 4. – P. 1584-1593.

## REFERENCES

1. Demuryan, YA.N. Borisenko, A.M. and Pere-tyahyna, T.N. (2012), "Oxidative stability of sunflower oil as a sign of breeding", *Oils and fats*, vol. 4, pp. 6-7.
2. Grigorieva, V.N. and Zhuravleva, L.N. (2011), "Comparative study of sunflower oil (conventional, high oleic) for deep-frying", *Modern methods of physical and chemical properties and tehnolohycheskyh selskoho-zyaystvennoho raw materials for the production of products healthy food: collections of the scientific labor*, Moscow, pp. 98-101.
3. Del Caro, A. Fedda, C. Sanguinetti, A. Urgeghe, A.P.P. [et al.] (2012), "Effetto dell'estrazione a basso impatto ossidativo sulla capacita in vitro e sulla qualita di oli extra-vergini di olivadella sardegna", *Riv. ital. sostanzegrasse*, vol. 89, no. 4, pp. 247-252.
4. Szydłowska-Czerniak, Aleksandra Trokowski, Konrad Karlovits, Gyorgy Sztyk, Edward [et al.] (2011), "Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils", *Food Chem.*, vol. 129, no. 3, pp. 1187-1192.
5. Caponio, F. Paradiso, V.M. Durante, V. Summo, C. [et al.] (2012), "Influenza della temperatura di deodorazione sulla degradazione ossidativa di olio di oliva raffinato", *Riv. ital. sostanze grasse*, vol. 89, no. 4, pp. 263-268.
6. Novokshanova, A.L. and Utyuhov, A.N. (2012), "Changing values biology rastitelno oil in storage", *Quality products, technologies and education: Materials of 7th russian conference*, Magnitogorsk, pp. 451-454.
7. Thaddao, Waraho McClements, D. Julians and Decker, Eric A. (2011), "Impact of free fatte acid concentration and structure on lipid oxidation in oil-in-water imulsions", *Food Chem.*, vol. 129, no. 3, pp. 854-859.
8. El-Rawas, Amanda Hvizdzar, Andrea Davenport, Matthew [et al.] (2012), *Food Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 212-219.
9. Michotte, D. Rogez, H. Chirinos, R. [et al.] (2011), "Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds", *Food Chem.*, vol. 129, no. 3, pp. 1228-1231.
10. Karabulat, Ihsan (2010), "Effectsof $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -carotene and ascorbyl palmitate on oxidative stability of butter oil triacylglycerols", *Food Chem.*, vol. 123, no. 3, pp. 622-627.
11. Sarkisyan, V.A. Smirnov, E.A. Kochetkov, A.A. and Bessonov, V.V. (2013), "The synergistic interaction of antioxidants in fatty foods", *Food Industry*, vol. 3, pp. 14-17.
12. Zeb, Alam and Murkovic, Michad (2011), "Carotenoids and triacylglycerols interactions dering thermal oxidation of refined olive oil", *Food Chem.*, vol. 127, no. 4, pp. 1584-1593.