

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Всероссийский научно-исследовательский институт жиров»

На правах рукописи



ЛАДЫГИН Василий Вячеславович

КОНСТРУИРОВАНИЕ ОКСИСТАБИЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

**Специальность 05.18.06 – Технология жиров, эфирных масел
и парфюмерно-косметических продуктов**

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук
Лисицын Александр Николаевич

Санкт-Петербург - 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Введение.....	12
1.2. Механизмы окисления жиров и масел.....	15
1.2.1. Автоокисление.....	15
1.2.2. Фотосенсибилизированное окисление.....	22
1.2.3. Термическое окисление.....	29
1.2.4. Энзиматическое окисление.....	30
1.3. Факторы, влияющие на окисление пищевых масел.....	31
1.3.1. Жирнокислотный состав масел.....	31
1.3.2. Производство масел.....	32
1.3.3. Температура и свет.....	32
1.3.4. Кислород.....	33
1.3.5. Минорные компоненты масел.....	34
1.3.5.1. Свободные жирные кислоты и моно- и диглицериды.....	35
1.3.5.2. Металлы.....	35
1.3.5.3. Фосфолипиды.....	37
1.3.5.4. Хлорофиллы.....	38
1.3.5.5. Термически окисленные соединения.....	39
1.4. Антиоксиданты.....	40
1.4.1. Токоферолы.....	42
1.4.2. Другие фенольные соединения.....	48
1.4.2.1. Полифенолы.....	48
1.4.2.2. Фенольные кислоты.....	49
1.4.2.3. Лигнаны.....	50
1.4.3. Каротиноиды.....	52
1.4.4. Другие нефенольные антиоксиданты.....	54

1.4.4.1. Аскорбиновая кислота.....	54
1.4.4.2. Соединения, относящиеся к протеинам.....	54
1.4.4.3. Продукты реакции Майяра.....	54
1.4.4.4. Стеролы.....	55
1.5. Механизмы действия антиоксидантов при окислении	56
1.5.1. Захват свободных радикалов.....	56
1.5.2. Связывание металлов.....	65
1.5.3. Гашение синглетного кислорода.....	66
1.5.4. Инактивация фотосенсибилизаторов.....	68
1.5.5. Инактивация липоксигеназы.....	69
1.6. Взаимодействие антиоксидантов при окислении	69
1.6.1. Синергизм.....	69
1.6.2. Антагонизм.....	72
1.7. Заключение.....	73
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	74
2.1. Кинетика окисления растительных масел при комнатной температуре...	74
2.2. Термическое окисление и температурная зависимость скорости окисления растительных масел.....	87
2.3. Конструирование оксистабильных композиций льняного масла.....	96
2.4. Конструирование оксистабильных композиций косметических масел....	108
2.5. Разработка оксистабильных рецептур косметических масел для тела...	114
2.6. Оптимизация рецептур косметических масел.....	115
3. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА.....	117
ВЫВОДЫ.....	122
Список литературы.....	124
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Растительные масла занимают особое место в питании – их употребляют непосредственно в пищу и используют для приготовления многих продуктов и кулинарных блюд. Масла являются ценными источниками высококалорийных жиров и эссенциальных жирных кислот, фосфолипидов, каротиноидов, природных антиоксидантов и других физиологически активных веществ, представленных в различном качественном и количественном соотношении в зависимости от вида масла и технологии производства. Растительные масла применяются также в качестве базисных косметических масел и входят в состав кремов, массажных масел и других средств для ухода за кожей.

В последние десятилетия значительно возрос интерес к проблеме контролируемого перекисного окисления липидов, поскольку активизация свободнорадикального окисления и так называемый синдром перексидации лежат в основе многих заболеваний и имеют прямую связь с процессом старения, среди причин возникновения которых наименее изучена роль пищевого фактора.

Исследование процессов окисления растительных масел имеет ключевое значение в определении путей их минимизации и разработке адекватных методов и критериев контроля качества, условий хранения и установления сроков годности продукта.

Существует несколько направлений снижения массовой доли продуктов окисления в масле (А.Н. Лисицын):

- применение антиоксидантов – ингибиторов окисления;
- устранение доступа воздуха и металлов переменной валентности;
- применение инертных газов;
- получение масел с сохраненной природной структурой масла в сферосомах (экструзионные технологии);

– смешение масел для снижения относительной доли полиненасыщенных жирных кислот.

Конструирование оксистабильных композиций растительных масел является одним из наиболее перспективных способов создания безопасных и полноценных пищевых продуктов. Современные представления о здоровом питании предполагают снижение доли насыщенных жиров, фритюрных и жареных продуктов, уменьшение дефицита ω -3 кислот за счет потребления морской рыбы, орехов, льняного масла. Однако, преобладание полиненасыщенных жирных кислот в составе льняного масла делает его уязвимым к окислению, поэтому создание смесей оксистабильных растительных масел (оливкового, подсолнечного высокоолеинового) с льняным маслом может значительно повысить потребительские свойства и срок годности данной продукции.

Концепция здорового образа жизни предполагает также применение различных средств для ухода за кожей и спа-процедур, содержащих в составе только натуральные вещества. Так называемая зелёная, или органическая косметика, является одним из наиболее быстро растущих сегментов рынка парфюмерно-косметических средств. В космецевтике, в частности, в составе массажных масел, масел для тела и спа-процедур, в качестве функциональных и одорирующих компонентов часто применяются эфирные масла. Эти природные субстанции могут оказывать существенное влияние на оксистабильность, потребительские свойства и сохранность готового продукта. Поэтому изучение антиоксидантных свойств эфирных масел является важным вопросом для косметической индустрии.

Актуальность темы подтверждена включением исследования в программы РАСХН «Разработать современные ресурсосберегающие методы и технологии высокоэффективной переработки сельскохозяйственного сырья при производстве экологически безопасных продуктов адекватного питания» и «Разработать современные ресурсосберегающие инновационные технологии хранения и комплексной переработки сельскохозяйственного сырья и производства

экологически безопасных продуктов питания общего и специального назначения».

Цели и задачи работы. Основной целью исследований является конструирование оксистабильных композиций растительных масел пищевого и косметического назначения.

В задачи работы входили:

- анализ литературных сведений по данной теме;
- исследование кинетики и закономерностей модельного окисления растительных масел разной степени ненасыщенности (льняного, подсолнечного традиционного, подсолнечного высокоолеинового) по основным показателям окисленности при различной температуре;
- установление зависимости скорости окисления масел от температуры для разработки рекомендаций по условиям производства;
- оценка изменений потребительских свойств льняного масла в процессе окисления для разработки требований к его качеству;
- конструирование оксистабильных композиций льняного масла с высокоолеиновыми растительными маслами (подсолнечное высокоолеиновое, оливковое) в различных соотношениях;
- исследование антирадикальных и антиоксидантных свойств эфирных масел и обоснование их применения в составе косметических масел;
- разработка оксистабильных рецептов косметических масел на основе растительных масел отечественного производства и композиций эфирных масел, обладающих заданными функциональными и космецевтическими свойствами, для ухода за кожей, массажа и спа-процедур;
- оптимизация рецептов косметических масел с целью повышения оксистабильности продукции и импортозамещения растительных масел;
- анализ органолептических, физико-химических и микробиологических показателей разработанных косметических продуктов на соответствие требованиям ТУ и ТР/ТС 009/2011;

- разработка комплекта технической документации на оксостабильные композиции пищевых растительных масел;
- разработка технологической инструкции на производство косметических масел;
- оценка ожидаемых экономического и социального эффектов от производства пищевых смесей растительных масел;
- расчёт ожидаемого экономического эффекта от реализации косметических масел на основе разработанных и оптимизированных рецептур.

Научная новизна.

В результате изучения кинетики окисления нерафинированных растительных масел выявлена особенность динамики окисления льняного масла по сравнению с подсолнечным традиционным и подсолнечным высокоолеиновым, заключающаяся в опережающем росте показателя «анизидиновое число» во всём изучаемом интервале температур.

Впервые установлена критическая температура (80°C), выше которой нарушается пропорциональность изменения перекисного (П.ч.) и анизидинового числа (А.ч.) для льняного и подсолнечного традиционных масел.

Обнаружено, что при окислении льняных масел органолептические признаки прогоркания регистрируются уже при значениях $\text{totox} \geq 10$. Это значение предложено в качестве нормативного показателя для пищевого льняного масла.

Показана возможность конструирования оксостабильных композиций льняного масла с высокоолеиновыми маслами не только за счёт снижения содержания полиненасыщенных жирных кислот в смеси, но и благодаря синергическому эффекту минорных компонентов растительных масел.

Выявлена высокая, сопоставимая с бутилокситолуолом, антирадикальная активность ряда эфирных масел.

Научно обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения эфирных масел для повышения оксостабильности и функциональных свойств косметических продуктов на примере масел для ухода за кожей.

Практическая значимость.

На основе выполненных исследований разработан и утверждён комплект технической документации: ТУ 10.41.59-547-00334534-2015 «Масла растительные – смеси льняного и оливкового масел», ТУ 10.41.59-548-00334534-2015 «Масла растительные – смеси льняного и подсолнечного высокоолеинового масел», технологическая инструкция на их производство. Ожидаемый экономический эффект от реализации разработанных смесей растительных масел наливом составляет от 21000 до 88500 руб. на 1 т.

Социальный эффект от производства масел растительных – смесей льняного и оливкового (подсолнечного высокоолеинового) масел состоит в создании продуктов профилактического питания, направленных на снижение дефицита ω -3 жирных кислот в рационе населения, а также обладающих гиполипидемическим и регенераторным действием.

Разработана рецептура масла для тела «Антистресс», оптимизированы рецептуры линейки косметических масел (масло массажное для нормальной кожи, масло питательное для тела, масло антицеллюлитное), разработана опытно-пусковая технологическая инструкция на производство. Ожидаемый суммарный экономический эффект от реализации новой линейки косметических масел составляет 278320 руб. на 1000 шт готовой продукции четырёх наименований.

Рекомендованы температурные режимы для процессов производства пищевых растительных масел: льняного – до 60°C, подсолнечных традиционного и высокоолеинового – до 80°C, так как при более высоких температурах процесс образования гидроперекисей и их распада с образованием вторичных продуктов окисления значительно ускоряется, увеличивается прооксидантный потенциал продукта.

Модифицирован DPPH-метод для оценки антирадикальной активности эфирных масел (подобраны концентрации растворов эфирных масел и время экспозиции реакционной смеси).

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на: VIII международной конференции «Масложировая индустрия-2008» 21-

22.10.2008 г., Санкт-Петербург; IX международной конференции «Масложировая индустрия-2009» 28-29.10.2009 г., Санкт-Петербург; Всероссийской научно-практической конференции «Принципы пищевой комбинаторики – основа моделирования поликомпонентных пищевых продуктов» 8-9.09.2010 г., Углич; 3-й международной конференции «Химия и технология жиров. Перспективы развития масложировой отрасли» 30.09-01.10.2010 г., АР Крым, Алушта; X международной конференции «Масложировая индустрия-2010» 27-28.10.2010 г., Санкт-Петербург; VI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Качество продукции, технологий и образования» 12.04.2011 г., Магнитогорск; II Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и аспирантов «Научное обеспечение инновационных технологий производства и хранения сельскохозяйственной и пищевой продукции» 7-25.04.2014 г., Краснодар.

Публикации. Основные положения работы опубликованы в 6 научных статьях, в том числе 5 – в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и в 10 материалах конференций.

Личное участие автора. Автором составлен план исследования, проведены эксперименты, осуществлена обработка и анализ полученных результатов.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования закономерностей окисления растительных масел разной степени ненасыщенности;
- обоснование применения высокоолеиновых масел для создания оксистабильных композиций с льняным маслом;
- температурная зависимость скорости окисления растительных масел;
- результаты исследований антирадикальных и антиоксидантных свойств эфирных масел.

Степень разработанности темы.

Большой вклад в решение фундаментальных вопросов теории и практики окисления липидов внесли исследования Н.Н. Семенова, В.П. Ржехина, Н.М. Эммануэля, Б.Н. Тютюнникова, В.Г. Щербакова, В.В. Ключкина, А.П. Нечаева,

В.Г. Лобанова, В.Д. Надыкта, А.Н. Лисицына, Min D.B., Jung M.Y., Frankel E.N., Hamilton R.J. и ряда других. Однако, несмотря на большое число выполненных работ, многие особенности окисления растительных масел остаются в центре внимания ведущих специалистов и ученых в России и за рубежом.

Объекты и методы исследования. В работе были использованы нерафинированные (льняное, оливковое, подсолнечные традиционное и высокоолеиновое) и рафинированные (подсолнечное) масла промышленного производства, полученные в лабораторных условиях и предоставленные ФБГНУ ВНИИМК. Также объектами исследования являлись эфирные масла ГаленоФарм®.

Опыты по изучению кинетики окисления и для установления температурной зависимости проводили следующим образом: 10 см³ пробы масел, помещенные в бесцветные стеклянные баллоны без крышек объёмом 20 см³, окисляли в темноте при температурах (20±2), 60, 80, 120°С, свободном доступе кислорода воздуха и отношении площади поверхности контакта с воздухом к объёму масла 0,45 см⁻¹.

Эксперименты по окислению смесей льняного и оливкового (подсолнечного высокоолеинового) масел осуществляли в бюксах при 80°С, свободном доступе кислорода воздуха и отношении площади поверхности контакта с воздухом к объёму масла 2,5 см⁻¹, масса пробы 6 г. Время проведения опытов составляло 14 часов с отбором проб через каждые 2 часа.

Окисление смесей растительных масел с эфирными: 1% растворы эфирных масел в растительном (0,5:49,5,об/об) помещали в банки из тёмного стекла объёмом 100 см³ и хранили при комнатной температуре на прямом солнечном свете в течение 58 суток.

Методики анализов: перекисное число – ГОСТ Р 51487-99; анизидиновое число – ГОСТ 52465-2005, приложение Е; токоферолы – «Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов», Москва: «Брандес»-«Медицина», 1998; соединения с сопряженными связями (диены и триены) – AOCS, Official Methods, cd. 5-91, Reaptoval, 1997; полярные вещества:

ускоренный вариант метода JUPAC 2.505; жирнокислотный состав – газожидкостная хроматография метиловых эфиров жирных кислот – ГОСТ Р 51483-99.

Качественный анализ вторичных продуктов окисления проводили на хроматографе Agilent 19091S-433, колонка HP-5MS 30 м · 0,25 мм, толщина слоя сорбента 0,5 мкм. Скорость потока 2,2 мл/мин, температура инжектора 270°C. Температура термостата колонки 40→325°C с градиентом температуры 10°C/мин.

Антирадикальную активность эфирных масел определяли по модифицированному нами DPPH-методу: 5 мл 0,1 мМ раствора DPPH в изооктане смешивали с 3 мкл образца эфирного масла (или с 3 мкл 10%, 1% раствора) и после выдерживания в течение 24 ч в темноте измеряли поглощение смеси при $\lambda=520$ нм на спектрофотометре СФ-26.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Введение

Окислительная стабильность масел характеризует их устойчивость к окислению в процессе производства и хранения [1], которая может быть представлена периодом, необходимым для достижения критической точки окисления, независимо от того, будет это связано с изменением сенсорных характеристик или ускорением процесса окисления [2]. Окислительная стабильность является важным индикатором качества масла и срока годности [3], так как при окислении образуются низкомолекулярные продукты разложения с неприятным запахом и вкусом, которые делают масло менее или совсем не пригодным для использования потребителем и для промышленного использования в качестве жирового компонента. Окисление масла также разрушает незаменимые жирные кислоты и приводит к образованию токсичных продуктов и окисленных полимеров. Это важно для оценки вкусовых и питательных свойств, а также токсичности пищевых продуктов. В зависимости от типа кислорода в маслах при их получении и хранении может протекать окисление по разным механизмам. В реакциях окисления масел могут принимать участие два типа кислорода: атмосферный триплетный кислород ($^3\text{O}_2$) и синглетный кислород ($^1\text{O}_2$). Первый реагирует с радикалами липидов в процессе самоокисления, являющегося свободнорадикальной цепной реакцией. Химические свойства $^3\text{O}_2$ объясняют его способность к взаимодействию со свободными радикалами (рис.1.1а). В основном состоянии молекула $^3\text{O}_2$ с двумя неспаренными электронами на разрыхляющей $2p\pi^*$ -орбитали имеет магнитный момент с 3 близко сгруппированными энергетическими уровнями в магнитном поле и называется триплетным кислородом. Он реагирует с радикалом компонента пищи при нормальных условиях окисления при сохранении спина.

Фотосенсибилизированное окисление протекает в присутствии света, сенсибилизаторов и атмосферного кислорода, из которого образуется синглетный кислород. Электронная конфигурация $2p\pi^*$ -орбиталей $^1\text{O}_2$ представлена на

рис.1.1б. Первая орбиталь имеет пару электронов, а вторая вакантна, поэтому $^1\text{O}_2$ имеет один энергитический уровень в магнитном поле и является электрофильным. Нерадикальный электрофильный синглетный кислород быстро реагирует с соединениями по месту высокой электронной плотности, например, с двойными связями ненасыщенных жирных кислот. Синглетный кислород имеет бóльшую энергию, чем $^3\text{O}_2$ в основном состоянии [4,5]. $^1\text{O}_2$ в растворе инактивируется путём передачи энергии растворителю, время его жизни зависит от вида растворителя. Так, например, оно равно 2, 7 и 700 мкс в воде, гексане и четырёххлористом углероде соответственно [6,7].

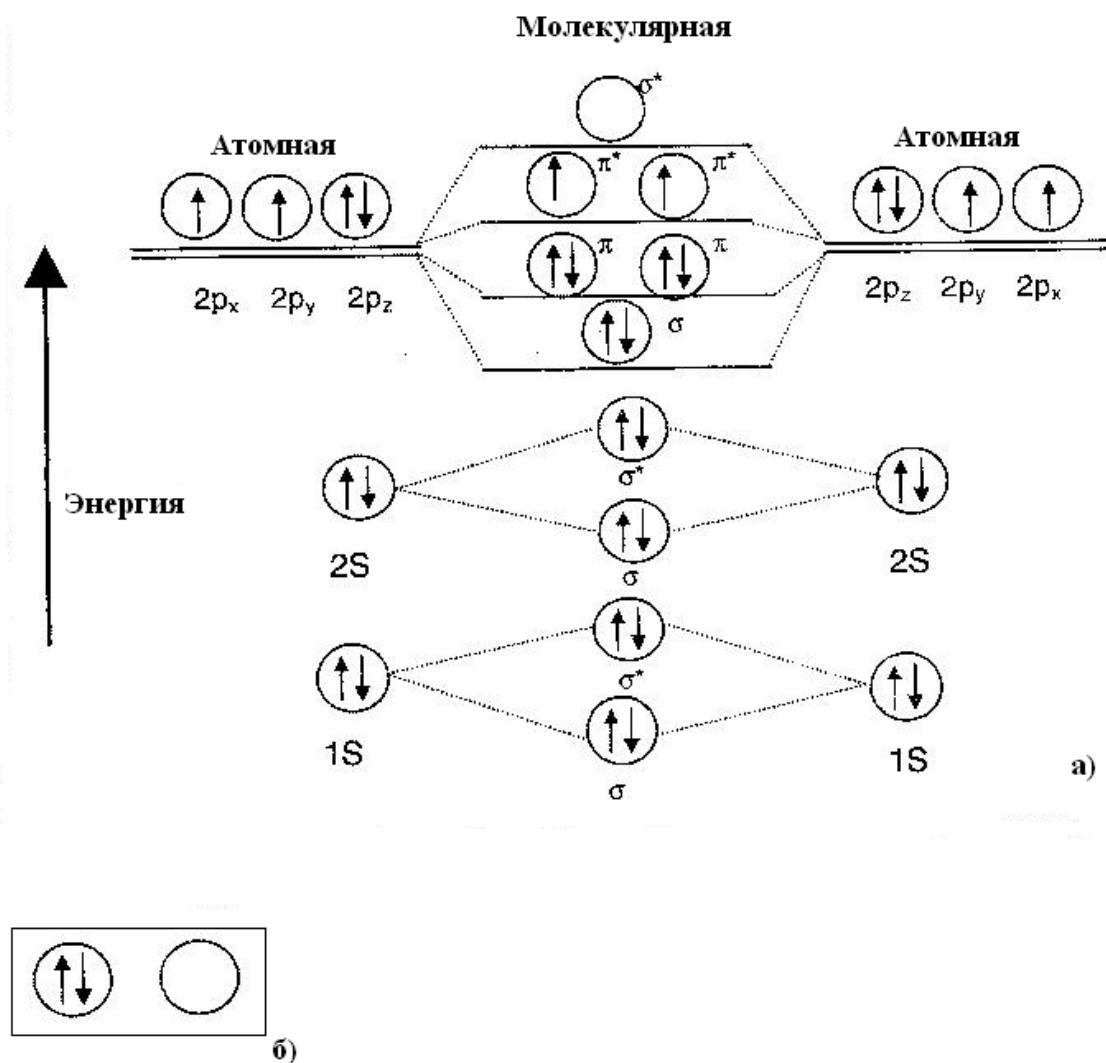


Рис.1.1. а) схема молекулярной орбитали триплетного кислорода;
б) электронная конфигурация $2\pi^*$ -орбиталей синглетного кислорода.

Окисление масел может быть задержано путём удаления прооксидантов, таких как свободные жирные кислоты, металлы, продукты окисления, и защиты от воздействия света.

Удаление воздуха за счёт снижения давления или добавления поглотителей кислорода также могут замедлить окисление. Из-за невозможности полного удаления прооксидантов и воздуха в настоящее время в масла и пищевые продукты добавляют антиоксиданты для замедления процесса окисления. Антиоксиданты в пище ингибируют окисление при низких концентрациях, по сравнению с содержанием в ней липидов и протеинов [8], но не защищают непосредственно биологические ткани от повреждения их свободными радикалами [9]. Антиоксиданты могут исходно присутствовать в продуктах либо могут быть добавлены или образоваться в процессе её приготовления. Антиоксиданты для пищевой промышленности должны быть приемлемыми по стоимости, нетоксичными, стабильными, эффективными в малых концентрациях и не должны менять её вкус, запах, цвет и текстуру [10]. Влияние антиоксидантов на окисление зависит от их концентрации [11], полярности и среды [12,13], а также присутствия в ней других антиоксидантов [14].

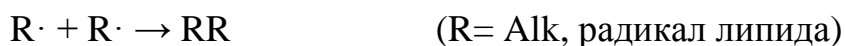
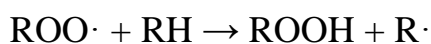
На окисление пищевых масел влияет поступление энергии (световой или тепловой), состав жирных кислот, тип кислорода и минорные компоненты, такие как металлы, фосфолипиды, свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, термически окисленные соединения и антиоксиданты. Проведено много исследований влияния указанных факторов с целью повышения стабильности пищевых масел. В настоящем обзоре рассмотрены механизмы реакций, кинетика и продукты окисления, образующиеся в процессах авто- и фотосенсибилизированного окисления. Обсуждено также влияние на окисление растительных масел свободных жирных кислот, моно- и диглицеридов, металлов, фосфолипидов, пигментов и термически окисленных продуктов.

1.2. Механизмы окисления жиров и масел

Разные химические механизмы ответственны за окисление жиров и масел в процессе их получения, хранения и использования. Два типа кислорода, атмосферный триплетный кислород и синглетный кислород, могут реагировать с жирами и маслами. Триплетный кислород, имеющий радикальный характер, реагирует с радикалами и является причиной окисления. Нерадикальный электрофильный синглетный кислород непосредственно реагирует с двойными связями ненасыщенных жирных кислот с высокими электронными плотностями, что называют II типом фотосенсибилизированного окисления [15].

1.2.1. Автоокисление

Автоокисление масел – свободнорадикальная цепная реакция, включающая в себя стадии инициирования, разветвления и обрыва цепи.



Для автоокисления необходимо наличие жирных кислот или ацилглицеролов в радикальной форме. Жирные кислоты или ацилглицеролы находятся в нерадикальном синглетном состоянии, и реакция жирных кислот с атмосферным 3O_2 в радикальном состоянии термодинамически невыгодна из-за сохранения электронного спина. Атом водорода в жирной кислоте или ацилглицероле пищевых масел удаляется, и на стадии инициирования образуется радикал ациллипида. Тепло, металлы-катализаторы, УФ и видимое излучения могут ускорить образование свободных радикалов жирных кислот или ацилглицеролов. Энергия, необходимая для удаления атома водорода из них, зависит от положения атома водорода в молекуле. Атомы водорода вблизи двойной связи, особенно расположенные между двумя двойными связями,

удаляются легче. Энергия связи бис-аллильного водорода в положении С11 в линолевой кислоте составляет 75-80 ккал/моль, аллильного водорода при С8 и С14 – 88 ккал/моль, и 101 ккал/моль необходимо для отрыва алкильного водорода в положениях С17 и С18 [15-17]. После образования липидного радикала при отрыве водорода двойная связь, соседняя с углеродным радикалом в линолевой или линоленовой кислотах, смещается с образованием более стабильной, сопряжённой диеновой структуры. Смещённая двойная связь большей частью принимает термодинамически более стабильную *транс*-форму.

Автоокисление линолевой и линоленовой кислот приводит к образованию только сопряжённых диенов. Позиционные изомеры гидроперекисей олеиновой, линолевой и линоленовой кислот представлены в табл.1.1. Алкильный радикал липида реагирует с $^3\text{O}_2$ и образует другой активный радикал липида – пероксильный. Реакция между радикалом и $^3\text{O}_2$ протекает быстро ($2-8 \cdot 10^9/\text{M}/\text{c}$) при нормальном давлении кислорода и, следовательно, концентрация алкильных радикалов липида много ниже, чем пероксильных [18]. Пероксильный радикал липида отрывает атом водорода от другой молекулы липида и реагирует с ним с образованием гидроперекиси и другого алкильного радикала липида. Эти радикалы катализируют реакцию окисления и поэтому автоокисление называют цепной свободнорадикальной реакцией.

На рис.1.2 представлена схема образования гидроперекисей при автоокислении линолевой кислоты. Скорость образования пероксильных радикалов липида и гидроперекисей зависит только от доступности кислорода и температуры [19]. При взаимодействии радикалов образуется нерадикальный продукт и цепь окисления прерывается.

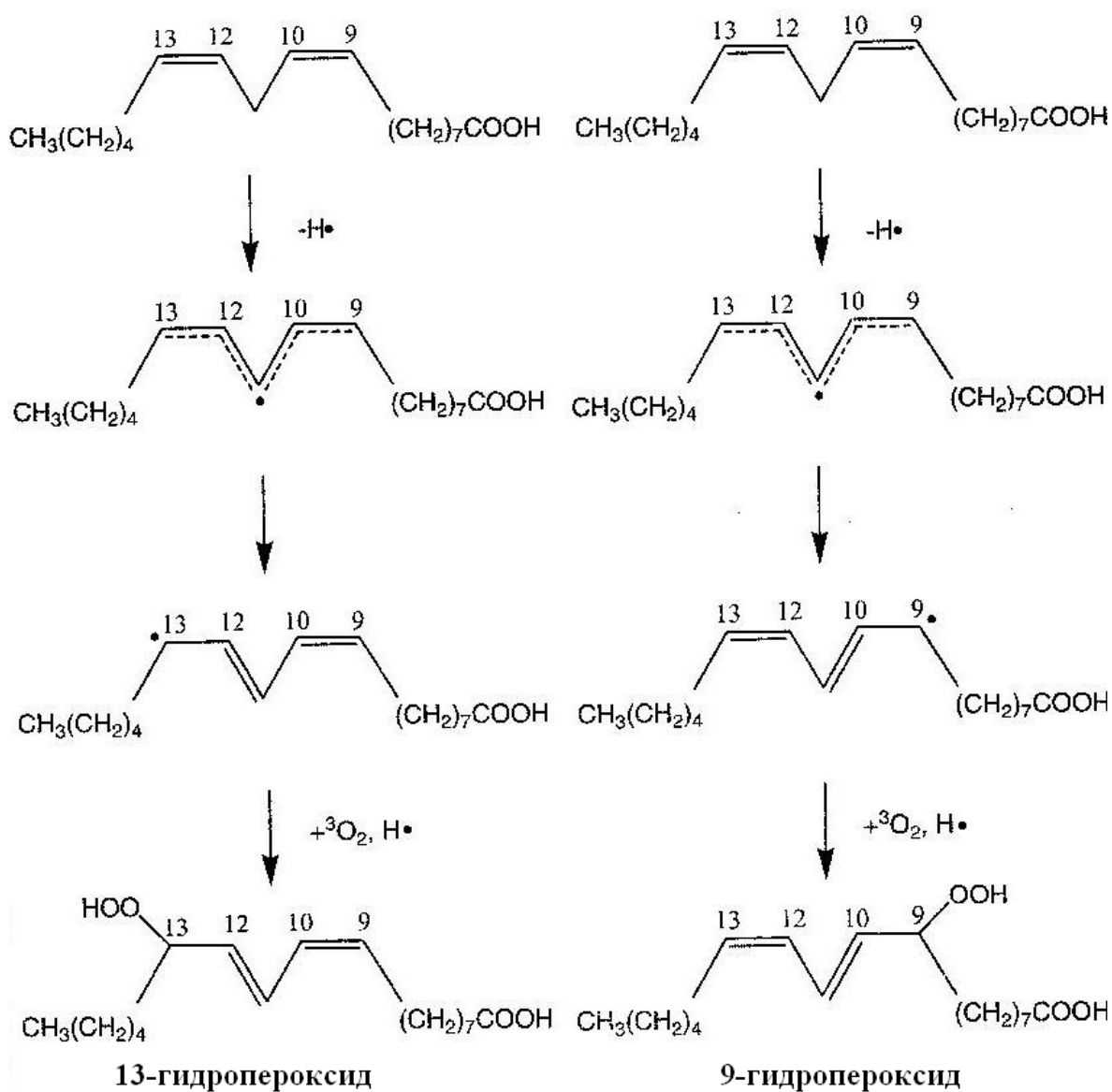


Рис.1.2. Образование гидроперекисей в процессе автоокисления линолевой кислоты.

Первичные продукты окисления – гидроперекиси липида – являются относительно стабильными при комнатной температуре и отсутствии в реакционной среде металлов. Но присутствие металлов или высокая температура способствуют их распаду с образованием алкоксильных радикалов, и тогда образуются альдегиды, кетоны, кислоты, эфиры, спирты и короткоцепочечные углеводороды.

Табл.1.1. Гидроперекиси жирных кислот, образующиеся при автоокислении [20].

Жирная кислота	Гидроперекись при атоме	Относительное содержание (%)
Олеиновая	C8	26-28
	C9	22-25
	C10	22-24
	C11	26-28
Линолевая	C9	48-53
	C13	48-53
Линоленовая	C9	28-35
	C12	8-13
	C13	10-13
	C16	28-35

Наиболее вероятным направлением реакции распада гидроперекисей является гомолитический разрыв связи между кислородными атомами, при котором образуются алкокси- и гидрокси-радикалы. Энергия активации разрыва связи O–O равна 46 ккал/М, что ниже энергии разрыва связи O–H [21]. Затем алкоксильный радикал претерпевает гомолитический β -разрыв связи C–C с образованием оксо-соединений и насыщенных и ненасыщенных алкильных радикалов (рис.1.3). Перегруппировка электронов – присоединение гидроксильного радикала или перенос водорода, приводит к образованию вторичных продуктов окисления липидов, главным образом, низкомолекулярных альдегидов, кетонов, спиртов, короткоцепочечных углеводов (табл.1.2). Длительность образования вторичных продуктов окисления из первичных продуктов окисления – гидроперекисей, различна для разных масел. Вторичные продукты окисления возникали сразу же после образования гидроперекисей в оливковом и рапсовом маслах. Но в подсолнечном и сафлоровом маслах вторичные продукты окисления появлялись при значительной концентрации гидропероксидов [1].

Большая часть продуктов распада гидроперекисей в окисленных пищевых маслах ответственна за появление постороннего привкуса и запаха. Алифатические карбонильные соединения в большей степени отвечают за нарушение сенсорных показателей окисленных масел из-за их низкого порога чувствительности. Пороги чувствительности для углеводов, алканалей, 2-алкеналей и *транс,транс*-2,4-алкадиеналей лежат в пределах от 90 до 2150; 0,04–1,0; 0,04–2,5; 0,04–0,3 ppm соответственно [20]. Гексаналь (23,5%) и 2-деценаль (34,3%); 2-гептеналь (29,5%) и *транс*-2-октеналь (18,1%) были основными летучими продуктами соевого и кукурузного масел (П.ч.=5) соответственно (метод твёрдофазной микроэкстракции) [22]. Пентан, гексаналь, пропеналь и 2,4-декадиеналь присутствовали в большом количестве в масле канолы, хранившемся открытым при 60°C [23]. Frankel [20] опубликовал сведения о том, что *транс,цис*-2,4-декадиеналь доминировал в результатах определения запаха окисленного масла, за ним следовали *транс,транс*-2,4-декадиеналь; *транс,цис*-2,4-гептадиеналь; 1-октен-3-ол, бутаналь, гексаналь. Было предложено использовать гексаналь, пентан и 2,4-декадиеналь в качестве индикаторов для определения глубины окисленности масла [24-27]. Было опубликовано, что *транс*-2-гексеналь; *транс,цис,транс*-2,4,7-декатриеналь и 1-октен-3-он придают соевому маслу травяной и рыбный привкусы соответственно [28]. Таким образом, привкус и запах окисленных масел не может быть обусловлен только одним соединением.

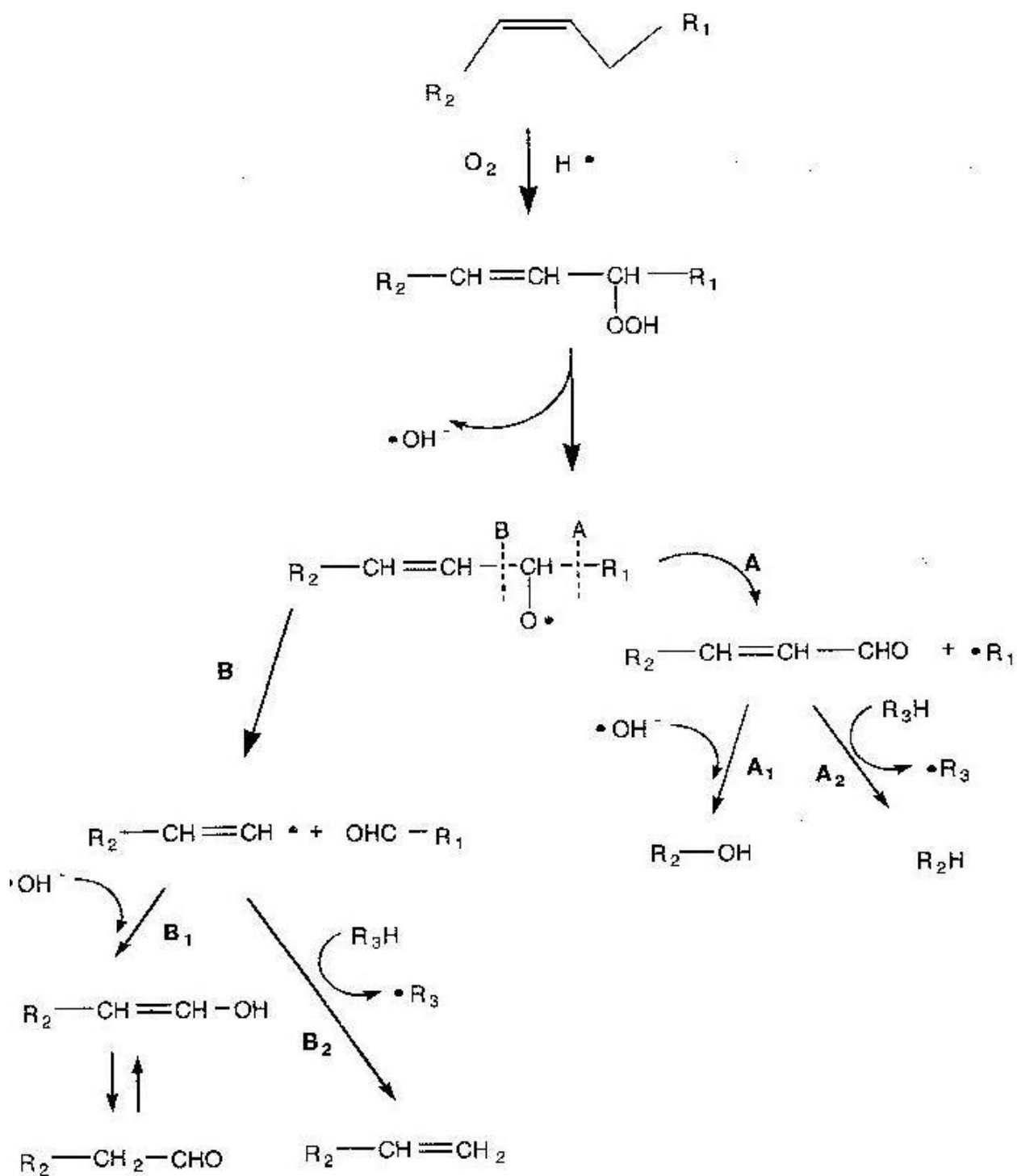


Рис.1.3. Механизм распада гидроперекисей с образованием вторичных продуктов окисления.

Табл.1.2. Вторичные продукты окисления, образующиеся в результате автоокисления метиловых эфиров жирных кислот [20].

Класс	Олеат	Линолеат	Линоленат
Альдегиды	Октаналь Нонаналь 2-Деценаль Деканаль	Пентаналь Гексаналь 2-Октеналь 2-Ноненаль 2,4-Декадиеналь	Пропаналь Бутаналь 2-Бутеналь 2-Пентеналь 2-Гексеналь 3,6-Нонадиеналь Декатриеналь
Эфиры карбоновых кислот	Метилгептаноат Метилоктаноат Метил-8-оксооктаноат Метил-9-оксооктаноат Метил-10-оксодеканоат Метил-10-оксо-8-деценоат Метил-11-оксо-9-ундеценоат	Метилгептаноат Метилоктаноат Метил-8-оксооктаноат Метил-9-оксононаноат Метил-10-оксо-деканоат	Метилгептаноат Метилоктаноат Метилнонаноат Метил-9-оксо-нонаноат Метил-10-оксодеканоат
Спирты	1-Гептанол	1-Пентанол 1-Октен-3-ол	
Углеводороды	Гептан Октан	Пентан	Этан Пентан

1.2.2. Фотосенсибилизированное окисление

Окисление масел ускоряется при воздействии света, особенно если в них присутствуют такие сенсибилизаторы как хлорофилл. Сенсибилизаторы в синглетном состоянии поглощают световую энергию очень быстро (за пикосекунды) и переходят в возбуждённое состояние. Возбуждённые синглетные сенсибилизаторы могут вернуться в своё основное состояние путём испускания света (внутренняя конверсия) или при интеркомбинационном переходе (рис.1.4). Флуоресценция и выделение тепла возникают в результате эмиссии света и внутренней конверсии соответственно. В результате интеркомбинационного перехода сенсибилизатор меняет синглетное возбуждённое состояние ($^1\text{Sen}^*$) на возбуждённое триплетное ($^3\text{Sen}^*$). В этом состоянии он может захватить водород или электрон у субстрата и образовать радикал (тип I, рис.1.5). Сенсибилизатор в возбуждённом триплетном состоянии реагирует с $^3\text{O}_2$ и образует анион супероксида путём переноса электрона. Супероксидный анион-радикал образует перекись водорода, одну из активных форм кислорода, при спонтанной дисмутации.

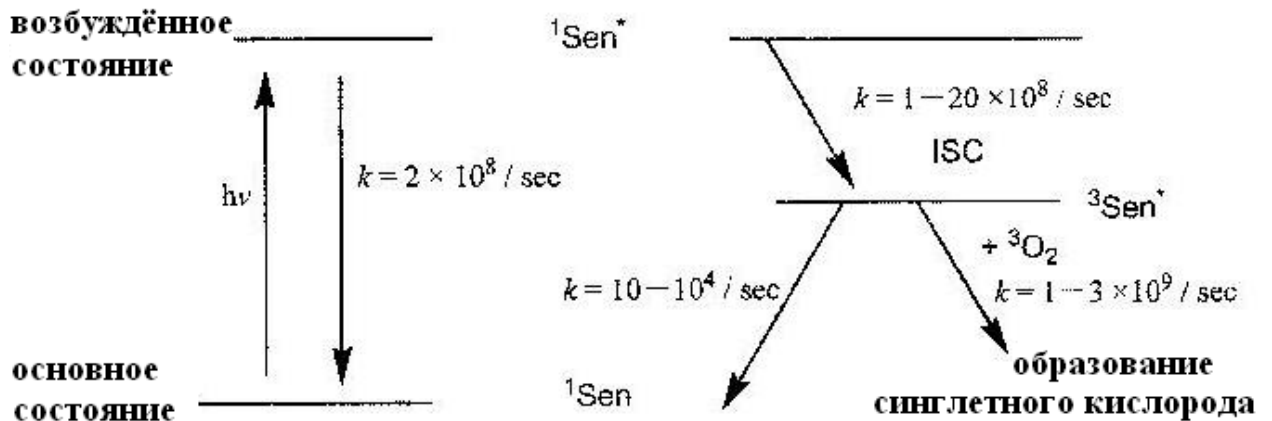


Рис.1.4. Возбуждение и инактивация сенсибилизатора (Sen – сенсибилизатор, ISC – интеркомбинационный переход с изменением мультиплетного состояния; $^1\text{Sen}^*$ – возбуждённое синглетное состояние сенсибилизатора, $^3\text{Sen}^*$ – возбуждённое триплетное состояние сенсибилизатора; k – константа скорости реакции первого порядка; $h\nu$ – энергия возбуждения или испускания).

Взаимодействие перекиси водорода с анионом супероксида в присутствии переходных металлов (Fe или Cu) приводит к образованию синглетного кислорода по реакции Haber-Weiss [29]:

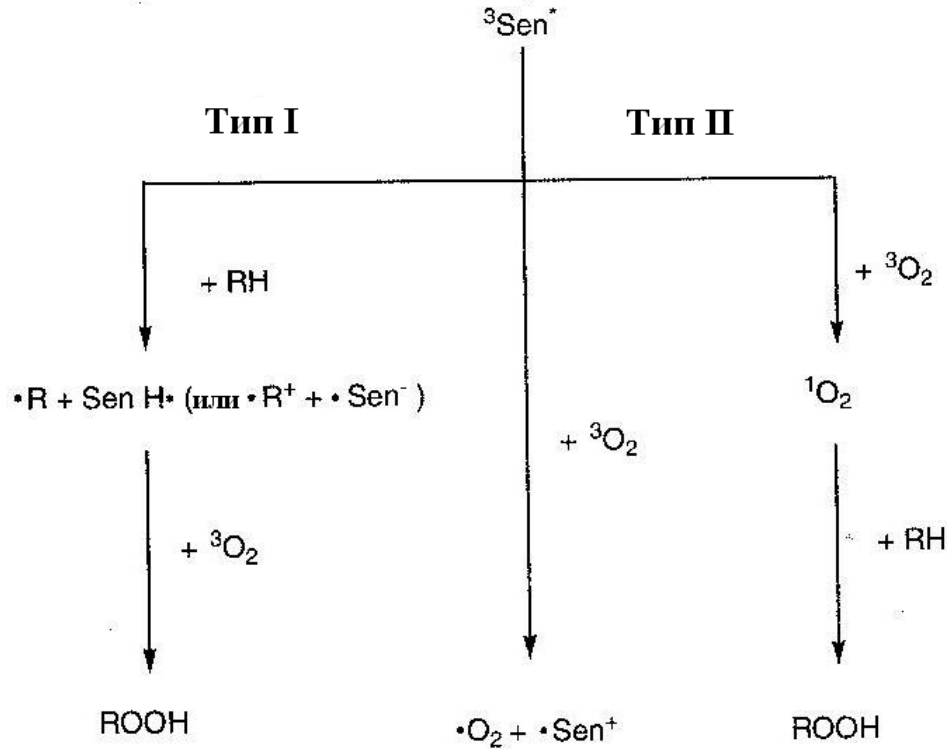
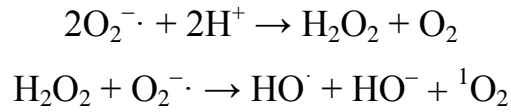


Рис.1.5. Взаимодействие триплетного сенсibilизатора с субстратом.

Энергия возбуждения триплетного сенсibilизатора передаётся соседней молекуле ${}^3\text{O}_2$ с образованием ${}^1\text{O}_2$ при триплет-триплетной аннигиляции, и сенсibilизатор возвращается в своё основное состояние (тип II). Kochevar и Redmond [30] опубликовали сведения о том, что молекула сенсibilизатора может генерировать 10^3 - 10^5 молекул ${}^1\text{O}_2$ до её инактивации. Скорости процессов I и II типа зависят от природы сенсibilизатора и субстрата [31], концентраций субстрата и кислорода [32]. Легко окисляющиеся фенолы или амины или легко восстанавливающиеся хиноны реагируют по I типу. Олефины, диены и ароматические соединения, которые не так легко окисляются или восстанавливаются, реагируют по II типу.

Фотосенсибилизированное окисление пищевых масел протекает с участием синглетного кислорода. Предполагается, что $^1\text{O}_2$ ответственен за инициирование окисления масел [33, 34].

Синглетный кислород или реагирует химически с другими молекулами или передаёт свою энергию им. Когда $^1\text{O}_2$ реагирует с ненасыщенными жирными кислотами, образуются главным образом аллильные гидроперекиси [35], как показано на рис.1.6.

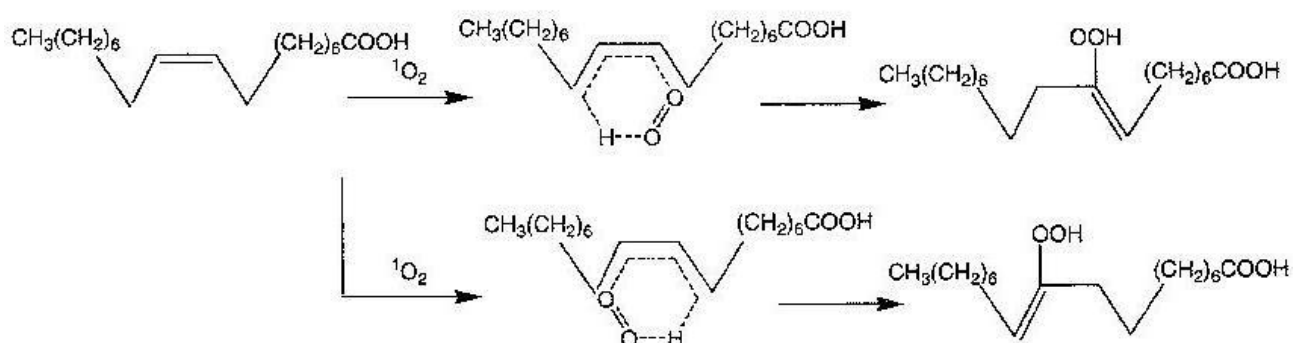


Рис.1.6. Образование аллильного гидропероксида олеиновой кислоты.

Синглетный кислород способен диффундировать на большие расстояния (около 270 нм) [36] для взаимодействия с богатыми электронами соединениями. Синглетный кислород электрофилен из-за полностью свободной $2\pi^*$ -орбитали, и поэтому он непосредственно реагирует с двойными связями по месту высокой электронной плотности, образуя 6-членное кольцо [15,35]. Образующиеся при реакции с синглетным кислородом гидроперекиси могут быть с сопряжёнными и несопряжёнными двойными связями (табл.1.3) [20]. Образование несопряжённых гидроперекисей не происходит при автоокислении. Окисление линолевой кислоты синглетным кислородом приводит к C9,C13, а также C10 и C12-гидроперекисям [20]. Скорость реакции липидов с синглетным кислородом много выше таковой с триплетным кислородом; скорость реакции линолевой кислоты с синглетным и триплетным кислородом равна $1,3 \cdot 10^5$ и $8,9 \cdot 10^1$ /М/сек

соответственно [33]. На рис.1.7 представлена реакция окисления линолевой кислоты синглетным кислородом.

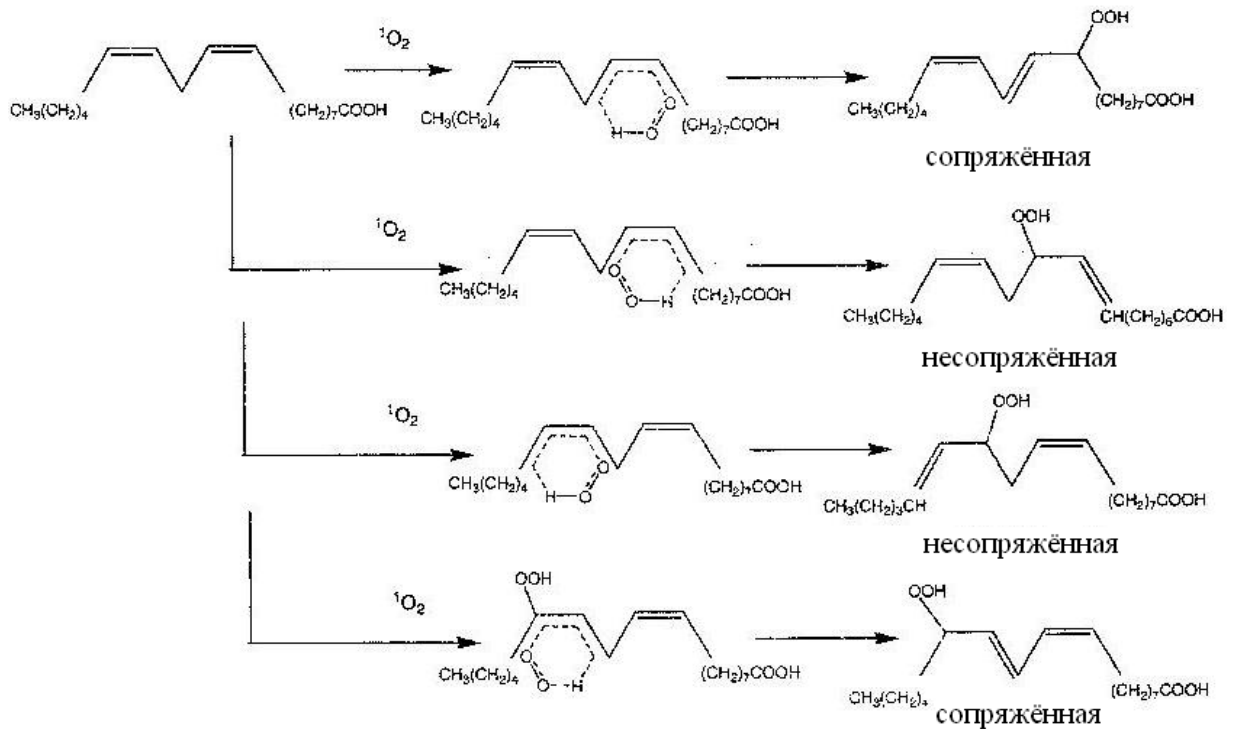


Рис.1.7. Образование гидроперекисей при окислении линолевой кислоты синглетным кислородом.

Гидроперекиси, образующиеся при окислении $^1\text{O}_2$, распадаются по тому же механизму, что и гидроперекиси, полученные при окислении $^3\text{O}_2$. При окислении олеата синглетным кислородом образуется больше 2-деценала и октана – двух продуктов распада гидроперекисей, чем при его автоокислении [20]. Содержание октанала и 10-оксодеканата в автоокисленном олеате было выше, чем в олеате, окисленном синглетным кислородом. Уровни 2-гептеналя и 2-бутеналя заметно заметны при окислении линолевой и линоленовой кислот синглетным кислородом и незначительны при их автоокислении. Гептеналь образовывался в соевом масле только при его окислении синглетным кислородом в присутствии хлорофилла и света [37].

Бобовый привкус, специфичный и нежелательный в соевом масле с низким П.ч., являлся проблемой в течение последних 70 лет и изучался во многих странах [38,39]. Было опубликовано, что 2-пентилфуран и пентенилфуран ответственны за

бобовый привкус [38-42] и их образование из линолевой и линоленовой кислот соевого масла происходит при участии $^1\text{O}_2$ [37] (рис.1.8,1.9). Min с сотрудниками чётко показали, что реверсия привкуса соевого масла может быть снижена или устранена путём удаления хлорофиллов из масла в процессе его производства [37]. Производители соевого масла теперь удаляют хлорофиллы из него, используя отбеливающие материалы в процессе рафинации, и бобовый привкус в соевом масле перестал быть серьёзной проблемой.

Табл.1.3. Гидроперекиси жирных кислот, образующиеся при окислении синглетным кислородом.

Жирная кислота	Гидроперекись при атоме	Относительное содержание (%) [20]	Тип кислоты
Олеиновая	C9	48	-
	C10	52	
Линолевая	C9	32	сопряжённая
	C10	17	несопряжённая
	C12	17	несопряжённая
	C13	34	сопряжённая
Линоленовая	C9	23	сопряжённая
	C10	13	несопряжённая
	C12	12	сопряжённая
	C13	14	сопряжённая
	C15	13	несопряжённая
	C16	25	сопряжённая

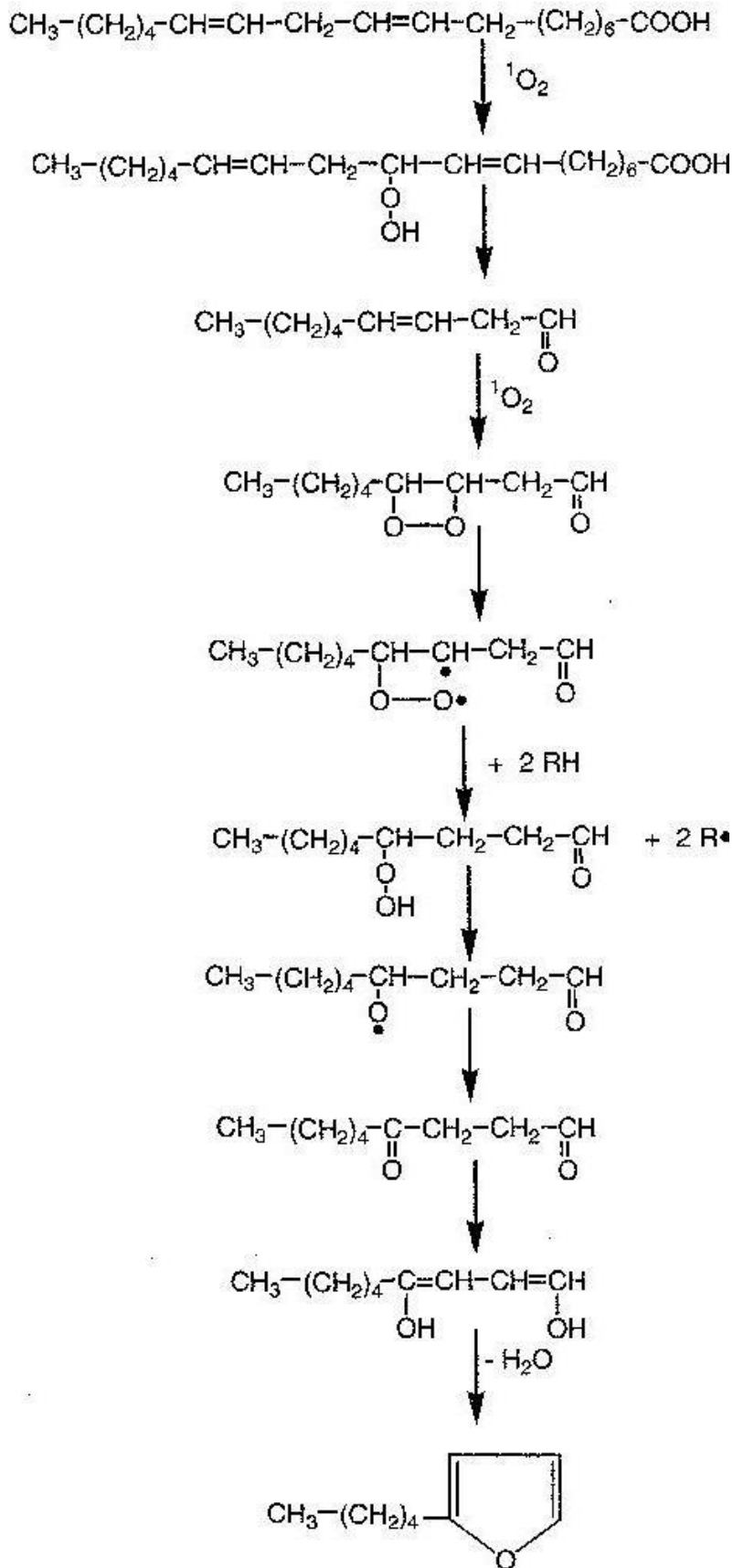


Рис.1.8. Образование 2-пентилфурана при окислении линолевой кислоты синглетным кислородом.

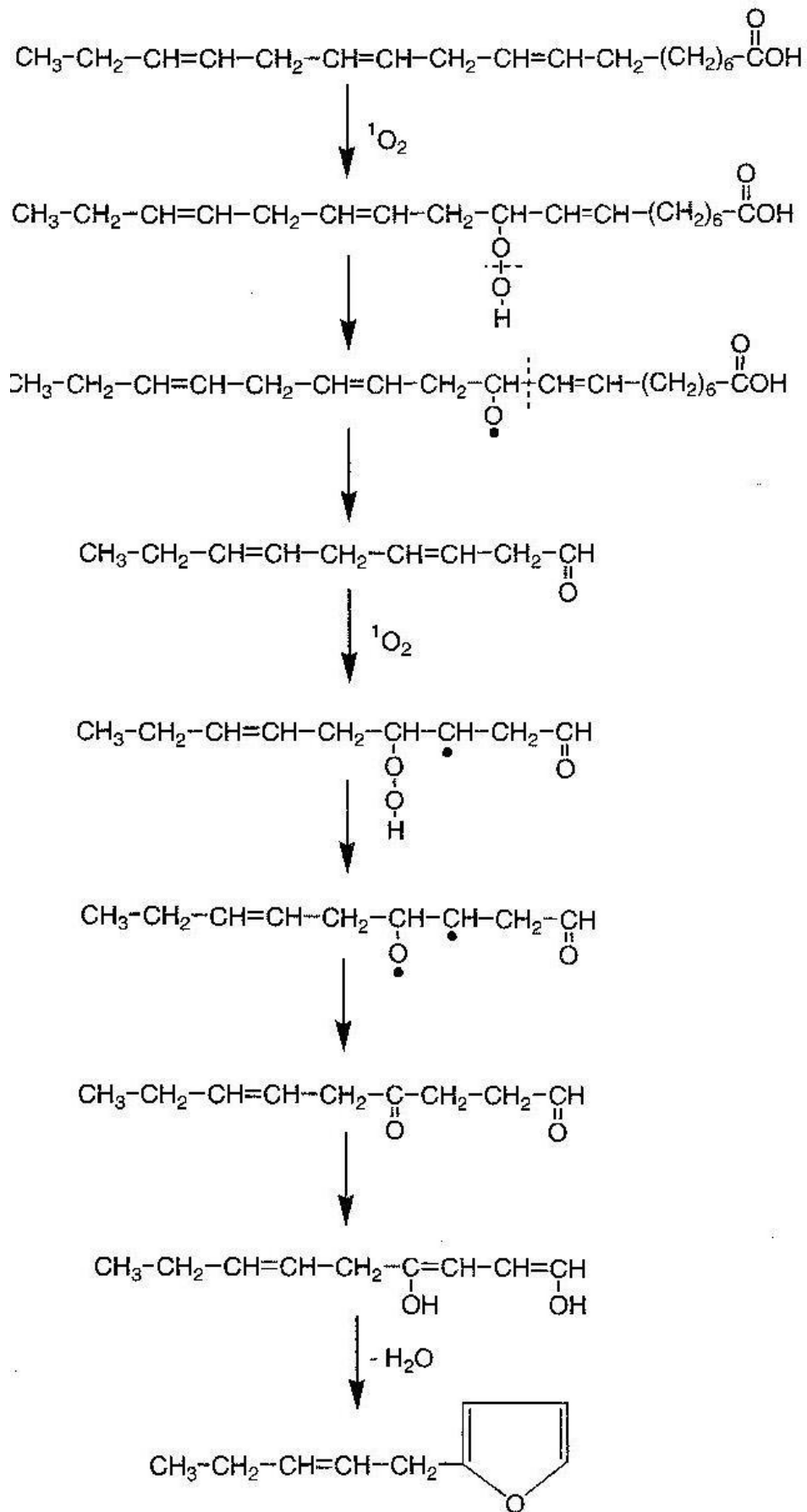


Рис.1.9. Образование 2-пентенилфурана при окислении линолевой кислоты синглетным кислородом.

1.2.3. Термическое окисление

Нагрев масла вызывает разные химические изменения, в том числе и окисление. Химический механизм термического окисления такой же, как и автоокисления. Скорость термического окисления выше, чем автоокисления, так как нестабильные первичные продукты окисления – гидроперекиси – разрушаются быстрее с образованием вторичных продуктов окисления – альдегидов и кетонов [43]. Особенности и подробная научная информация, сравнение скоростей окисления (термического и автоокисления) пока ещё не доступны.

При термическом окислении масел образуется много летучих и нелетучих продуктов. Летучие – альдегиды, кетоны, короткоцепочечные углеводороды, лактоны, спирты и эфиры, образуются при распаде гидроперекисей по такому же механизму, как при автоокислении. Многие нелетучие полярные соединения, димеры и полимеры триглицеридов образуются при термическом окислении масел по радикальным реакциям. Димеризация и полимеризация являются основными реакциями при термическом окислении масла. Димеры и полимеры являются большими молекулами с молекулярной массой в пределах 692-1600 Д и образуются за счёт комбинации $-C-C-$, $-C-O-C-$ и $-C-O-O-C-$ связей [44]. Полимеризация протекает легче в маслах с высоким содержанием линолевой кислоты, чем в высокоолеиновых маслах [45]. Связи $-C-C-$ образуются между 2 ацильными группами, приводя к ациклическим димерам в маслах, прогретых при низком содержании в них кислорода [46]. При реакции Дильса-Альдера образуются циклические димеры тетразамещённых циклогексенов, при радикальных реакциях внутри или между триацилглицеролами также образуются циклические полимеры [43]. Полимеры, богатые кислородом и высокосопряжёнными диенами, дают коричневые смолообразные осадки [47].

1.2.4. Энзиматическое окисление

Окисление липидов катализируется липоксигеназой по нерадикальному механизму [48]. Липоксигеназа является энзимом, содержащим железо в его активных центрах. Липоксигеназа окисляет ненасыщенные жирные кислоты, имеющие *цис,цис*-1,4-пентадиеновые системы, приводя к порче масла [49], и масла, содержащие линолевую, линоленовую и арахидоновую кислоты, являются её предпочтительными субстратами. Эйкозапентаеновая и докозагексаеновая кислоты также могут окисляться липоксигеназой [50].

Липоксигеназа с трёхвалентным железом (LOX-Fe^{3+}) образует стереоспецифические комплексы с ненасыщенными жирными кислотами, имеющими 1,4-пентадиеновые системы, отрывая водород от метиленовой группы, разделяющей *цис*-двойные связи в жирных кислотах (рис.10). Она связывается с пентадиенильным радикалом, который преобразуется в сопряжённую диеновую систему с последующим взаимодействием с кислородом и образованием пероксильного радикала липида (ROO^\cdot). Железо в энзиме восстанавливается до двухвалентного (LOX-Fe^{2+}). Пероксильные радикалы липида восстанавливаются до ROO^- липоксигеназой с трёхвалентным железом. Присоединением протона, образовавшегося при окислении атома водорода, выделенного липоксигеназой из жира или масла, заканчивается образование гидроперекиси [51].

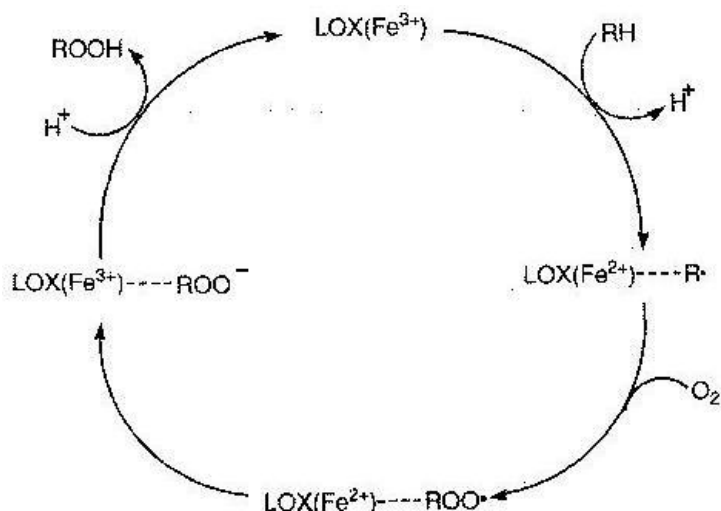


Рис.1.10. Схема окисления ПНЖК липоксигеназой.

1.3. Факторы, влияющие на окисление пищевых масел

Окислительная стабильность масла зависит от его жирнокислотного состава, условий производства, воздействия тепла и света, концентрации и типа кислорода, наличия в масле свободных жирных кислот, моно- и диглицеридов, переходных металлов, перекисей, термически окисленных соединений, пигментов и антиоксидантов. Эти факторы взаимно оказывают влияние на процесс окисления масла и выделить индивидуальный эффект этих факторов не так легко.

1.3.1. Жирнокислотный состав масел

Более ненасыщенные масла окисляются быстрее, чем менее ненасыщенные [52]. По мере повышения степени ненасыщенности скорость образования и количество продуктов окисления к концу индукционного периода возрастают [53]. Соевое, сафлоровое или подсолнечное масла (Й.ч.>130), хранившиеся в темноте имели значимо более короткий индукционный период, чем кокосовое или пальмоядровое масла, йодные числа которых менее 20 [54]. Высокоолеиновое и высокостеариновое масла из генетически модифицированных масличных семян или гидрированное масло проявили более высокую стабильность при автоокислении [55,56]. Скорость автоокисления сильно зависит от скорости образования жирными кислотами или ацилглицеролами алкильных радикалов, а скорость образования радикалов определяется, главным образом, типом жирных кислот или ацилглицеролов. По данным Min и Bradley [28], относительная скорость автоокисления олеиновой, линолевой и линоленовой кислот может быть от 1:40 до 50:100 по величине расхода кислорода.

При окислении синглетным кислородом различие в скорости окисления жирных кислот меньше, чем при автоокислении. Скорость реакции $^1\text{O}_2$ со стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислотами составляет $1,2 \times 10^4$; $5,3 \times 10^4$; $7,3 \times 10^4$ и $10,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ соответственно [57].

1.3.2. Производство масел

Способ получения масла влияет на его окислительную стабильность. Сырое соевое масло было более стабильным к окислению в течение 6 дней хранения при 55°C в темноте по сравнению с дезодорированным, гидратированным, рафинированным и отбеленным [58]. Можно предположить, что более высокая окислительная стабильность сырого масла по сравнению с рафинированным частично связана с большей концентрацией в нём токоферолов (1670 ppm), чем в рафинированном (1546 ppm). Индукционный период рапсового масла гексановой экстракции при 90°C был равен $10,5 \pm 1,9$ ч, а прессового рапсового масла – $8,1 \pm 0,7$ ч [59]. Окислительная стабильность масла грецкого ореха, полученного экстракцией сверхкритическим CO₂, была значительно ниже прессового масла [60]. Тепловая обработка сафлоровых и кунжутных семян перед экстракцией улучшала окислительную стабильность их масел [61,62] частично из-за образования при жарении продуктов реакции Майяра. Известно, что некоторые продукты этой реакции являются антиоксидантами. Стабильность к окислению возрастает с увеличением температур жарения и шнекового прессования.

1.3.3. Температура и свет

Автоокисление масел и распад гидроперекисей ускоряются с увеличением температуры [63,64]. Образование продуктов автоокисления за время индукционного периода протекает медленнее при низких температурах [65]. Концентрация гидроперекисей повышается до стадии ускоренного окисления, а содержание продуктов полимеризации значительно возрастает к концу индукционного периода [66]. Скорость распада гидроперекисей при хранении селёдочного масла при $t=50^\circ\text{C}$ в темноте была выше скорости их образования. Обратное явление наблюдалось в том же масле сельди при его хранении при 0°C или $t=20^\circ\text{C}$ в темноте [18].

Температура мало влияет на окисление синглетным кислородом из-за низкой энергии активации 0-6 ккал/М [67,68]. При окислении синглетным кислородом свет более важен, чем температура. Коротковолновое излучение

оказывает большее действие, чем длинноволновое [69]. При этом влияние света на окисление снижается с увеличением температуры [65]. Так как окисление синглетным кислородом протекает в присутствии света, то вопрос об упаковке масел очень важен. Хранение масел в прозрачных пластиковых бутылках увеличивает окисление масел, особенно нерафинированных. Включение Tinuvin 234 (2-(2-гидрокси-3,5-ди(1,1-диметилбензил)фенилбензотриазол) или Tinuvin 326 (2-(3'-трет-бутил-2'-гидрокси-5'-метилфенил)-5-хлоробензотриазол), поглощающих УФ, в прозрачную плёнку для бутылок улучшает окислительную и сенсорную стабильность соевого масла [70,71].

1.3.4. Кислород

Окисление масла может проходить при контакте с кислородом и катализатором. Их концентрации и тип кислорода влияют на окисление масла. Концентрация кислорода в масле зависит от парциального давления кислорода над поверхностью масла [72]. Большие количества кислорода растворяются в масле при более высоком парциальном давлении кислорода над поверхностью масла. Окисление масла растёт с повышением в нём содержания растворённого кислорода [73]. Растворимость кислорода в масле выше, чем в воде, в сыром масле выше, чем в рафинированном [74]. В одном грамме соевого масла растворяется 55 мкг кислорода при комнатной температуре [72]. Количество растворённого в масле кислорода достаточно для его окисления в темноте до П.ч. около 10 мэкв/кг [75]. Min и Wen [73] опубликовали данные о том, что константы скорости расходования кислорода в образцах соевого масла с содержанием 2,5; 4,5; 6,5; 8,5 ppm растворённого кислорода в процессе хранения при 55°C в темноте были 0,049; 0,058; 0,126; 0,162 ppm/час соответственно. Влияние концентрации кислорода на окисление масла возрастает при высокой температуре и в присутствии света и металлов (Cu, Fe). Кислород может поступать в масло путём диффузии, когда масло не перемешивается, как при хранении при низких температурах. Конвекция – другой путь проникновения кислорода от поверхности

в масло при его перемешивании, например, в процессе его получения при высокой температуре.

Зависимость скорости окисления масла от содержания кислорода нивелируется при достаточно высокой его концентрации, например, выше 10% при окислении метиллинолеата [76]. При низком содержании кислорода скорость окисления зависит от концентрации кислорода и не зависит от концентрации липида [72]. Скорость автоокисления масла при концентрации кислорода в пространстве над маслом 4-5% не зависит от концентрации кислорода, но зависит от концентрации липида [77]. Однако, при низком давлении кислорода в пространстве над маслом (менее 4%) справедливо обратное [78]. Окисление рапсового масла при 50°C в темноте, оцененное по поглощению кислорода или значению П.ч., ускорялось при увеличении концентрации кислорода над поверхностью масла менее чем на 0,5%, в то время как скорость окисления снижалась при концентрации кислорода более 1% [79].

Кислород и пищевое масло могут эффективно реагировать, когда размеры образца масла малы или когда образец масла имеет высокое отношение площади поверхности к объёму [54, 80]. Когда отношение поверхности к объёму возрастает, относительная скорость окисления менее зависима от кислорода при его низком содержании. Поверхность контейнера может действовать в качестве катализатора восстановления и его влияние будет пропорционально площади контейнера, находящейся в контакте с маслом [81]. Взаимодействие между температурой и концентрацией кислорода влияет на образование летучих продуктов в рапсовом масле в темноте; образование 2-пентеналя и 1-пентен-3-она положительно коррелирует с концентрацией кислорода при 50°C, но отрицательно при 35°C [79].

1.3.5. Минорные компоненты масел

Пищевые масла состоят главным образом из триацилглицеролов, но они также содержат минорные компоненты: свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, металлы, фосфолипиды, перекиси, хлорофиллы, каротиноиды,

фенольные соединения и токоферолы. Некоторые из них ускоряют окисление масел, а некоторые действуют в качестве антиоксидантов.

1.3.5.1. Свободные жирные кислоты и моно- и диглицериды

Сырые масла содержат свободные жирные кислоты, и в процессе производства масла, например, при рафинации, их содержание снижается. Сырое соевое масло содержит около 0,7% свободных жирных кислот, но рафинированное только 0,02% [58]. Кунжутное масло, экстрагированное из прогретых семян, содержит 0,72% свободных жирных кислот, а отбелка кислой глиной снижает их уровень до 0,56% [82]. Свободные жирные кислоты действуют в маслах в качестве прооксидантов [83,84]. Они имеют гидрофильные и гидрофобные группы в одной молекуле и концентрируются на поверхности масла. Гидрофильная карбоксильная группа находится на поверхности гидрофобного масла. Mistry и Min [84] опубликовали сведения о том, что свободные жирные кислоты снижают поверхностное натяжение масел и увеличивают скорость диффузии кислорода из пространства над маслом в масло, ускоряя этим его окисление. Моно- и диглицериды обычно содержатся в соевом масле в количестве 0,07-0,11% и 1,05-1,20% соответственно, действуя в качестве прооксидантов, повышают окисление масла при 55°C в темноте [85,86]. Моно- и диглицериды, имеющие гидрофильные гидроксигруппы и гидрофобные углеводородные радикалы, также снижают поверхностное натяжение масел и повышают скорость диффузии кислорода из пространства над маслом, ускоряя его окисление. Моно- и диглицериды должны быть удалены из масла при рафинации с целью повышения окислительной стабильности масла [86].

1.3.5.2. Металлы

Сырые масла содержат переходные металлы (железо, медь). Так, например, в сыром соевом масле может содержаться 13,2 ppm меди и 2,80 ppm железа. Но при рафинации они частично выводятся. В нерафинированных маслах, например,

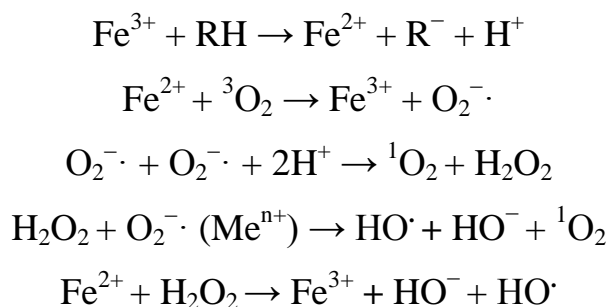
в сыром оливковом масле «Экстра» и кунжутном масле уровень переходных металлов достаточно высок (табл.1.4).

Табл.1.4. Содержание меди и железа в пищевых маслах.

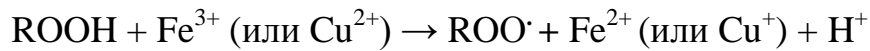
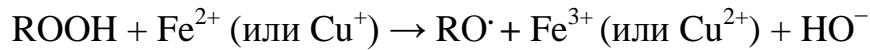
Масло	Содержание металлов*	
	Медь (ppb)	Железо (ppm)
Кунжутное масло холодного прессования [87]	16 (3,0-38)	1.16 (0,18-1,52)
Сырое соевое масло [88]	13,2	2.80
Сырое оливковое масло [87]	9,8 (1,0-79)	0,73 (не опр.-9,79)
Подсолнечное масло холодного прессования [87]	5,2 (2,2-8,5)	0,26 (0,22-0,31)
Рафинированное оливковое масло [89]	15	0.08
Рафинированное соевое масло [88]	2,5	0,02

*в скобках приведены пределы опубликованных значений.

Металлы увеличивают скорость окисления масла из-за снижения энергии активации на начальной стадии автоокисления до 63-104 кДж/М [90]. Металлы реагируют непосредственно с липидами, давая свободный радикал липида. Они также способствуют образованию активных форм кислорода, таких как $^1\text{O}_2$ и $\text{HO}\cdot$ из $^3\text{O}_2$ и перекиси водорода соответственно [72]. Алкильный радикал липида и активные формы кислорода ускоряют окисление масла. Медь ускоряет распад перекиси водорода в 50 раз быстрее, чем Fe^{2+} , который в свою очередь в 100 раз активнее иона Fe^{3+} :



Металлы также ускоряют автоокисление масла путём разложения гидроперекисей [91]:



Fe^{2+} более активно, чем Fe^{3+} , разлагает гидроперекиси липидов со скоростью $1,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{c}^{-1}$ [8], катализируя автоокисление [92]. Fe^{3+} также вызывает разложение фенольных соединений, например, кофейной кислоты в оливковом масле и снижает этим его окислительную стабильность [93].

Shiota и др. [94] опубликовали данные о том, что прооксидативная активность железа подавляется лактоферрином в рыбьем жире или в соевом масле при его окислении в интервале температур 50-120°C из-за способности лактоферрина связывать железо. Удаление железа из среды лактоферрином может подавить катализируемое железом окисление масла.

1.3.5.3. Фосфолипиды

Сырые масла содержат фосфолипиды: фосфатидилэтаноламин, фосфатидилхолин, фосфатидилинозитол, фосфатидилсерин и фосфорную кислоту, но большая часть их удаляется при обработке масел, в частности, при гидратации. Согласно [95], сырое соевое масло содержит фосфатидилхолин и фосфатидилэтаноламин в количестве 500,8 и 213,6 ppm соответственно. Однако, рафинированное, отбеленное и дезодорированное соевое масло содержало 0,86 и 0,12 ppm фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина соответственно. Фосфолипиды действуют в качестве антиоксидантов и прооксидантов в зависимости от их концентрации и наличия металлов. Скорость окисления докозагексаеновой кислоты при 25-30°C в темноте снижалось в смеси с фосфатидилхолином при молярном соотношении 1:1 [96].

Не подвергнутое тепловой обработке кунжутное масло содержит 690 ppm фосфолипидов [97]. Оливковое масло «Экстра» содержит 34-156 ppm фосфолипидов, и фильтрация масла снижает их содержание до 21-124 ppm [98]. Фосфолипиды яичного желтка с концентрацией 0,031-0,097% снижали окисление

масла, обогащённого докозагексаеновой кислотой и скваленом, а антиокислительная активность фосфатидилэтаноламина яичного желтка была выше активности фосфатидилхолина [99]. Lee [100] опубликовал данные о том, что фосфатидилхолин и фосфатидилэтаноламин увеличивают окисление масла канолы, лишённого токоферолов, в присутствии хлорофилла *b* на свету.

Механизм антиокислительного действия фосфолипидов пока ещё точно не изучен, но их полярные группы играют важную роль, и азотсодержащие фосфолипиды, например, фосфатидилхолин и фосфатидилэтаноламин являются во многих случаях эффективными антиоксидантами [101]. Фосфолипиды снижают окисление масел путём связывания ионов металлов в хелатный комплекс, и их концентрация для максимальной антиокислительной активности была между 3 и 60 ppm. Окисление соевого масла снижалось при добавлении 5-10 ppm фосфолипидов, а при более высокой концентрации фосфолипиды действовали в качестве прооксидантов. Yoon и Min [102] отметили, что фосфолипиды действуют в качестве антиоксидантов только в присутствии Fe^{2+} за счёт образования хелатных соединений с железом. В очищенном соевом масле, не содержащем никаких металлов, фосфолипиды действовали в качестве прооксидантов.

Фосфолипиды имеют в составе своих молекул гидрофильные и гидрофобные группы. Гидрофильные группы фосфолипидов находятся на поверхности масла, а гидрофобные – в масле. Фосфолипиды снижают поверхностное натяжение масел и увеличивают скорость диффузии кислорода в масло из воздуха над ним, ускоряя этим окисление. Окисление соевого масла в темноте при 60°C в присутствии фосфатидных кислот и фосфатидилэтаноламина было наименьшим, за ними следовали фосфатидилхолин, фосфатидилглицерол и фосфатидилинозитол [102].

1.3.5.4. Хлорофиллы

Хлорофиллы являются пигментами, характерными для растительных масел. Их содержание в сыром оливковом масле составляет 10 ppm, в рапсовом 3-15 ppm

[103]. Сырое оливковое масло также содержит 4-15 ppm феофитина [104]. В сыром и отбеленном соевых маслах содержание хлорофиллов составляет 0,30 и 0,08 ppm соответственно [58]. Хлорофиллы обычно удаляются в процессе получения масел, особенно на стадии отбеливания (табл.1.5, стр.45). Хлорофиллы и продукты их разложения – феофитины и феофорбиды, действуют в качестве сенсбилизаторов, образующих $^1\text{O}_2$ в присутствии света и атмосферного кислорода и, следовательно, ускоряют окисление масла [105-107]. Феофитины имеют более высокую сенсбилизующую активность, чем хлорофиллы, но более низкую, чем феофорбиды [67,108]. Соевое масло, очищенное на колонке с кремниевой кислотой, не содержало никаких хлорофиллов и не образовывало летучих соединений в пространстве над маслом под влиянием света при 10°C, но очищенное соевое масло с добавкой хлорофилла и рафинированное, отбеленное и дезодорированное соевое масло образовывали летучие соединения при этих же условиях эксперимента [34]. Rahmani и Csallany [67] показали, что окисление сырого оливкового масла, содержащего феофитины, ускоряется при воздействии света люминесцентных ламп. И хотя хлорофиллы являются сильными прооксидантами в присутствии света, действуя в качестве сенсбилизатора в процессе образования синглетного кислорода, в темноте они проявляют антиокислительные свойства, возможно, за счёт передачи водорода свободным радикалам [109,110].

1.3.5.5. Термически окисленные соединения

Процесс рафинации сырых масел по полному циклу осуществляется на отдельных стадиях при высокой температуре, что может приводить к образованию продуктов окисления: циклических и ациклических димеров и тримеров, соединённых связью C–C; гидрокси-димеров и димеров и тримеров, соединённых связью C–O. Рафинированное, отбеленное и дезодорированное соевое масло содержало 1,2% продуктов термического окисления [111]. Окисление масла ускорялось с увеличением концентрации продуктов термического окисления. Гидроперекиси липидов также проявляют

прооксидативную активность [112]. Продукты окисления, образующиеся при распаде гидроперекисей, действуют в качестве эмульгаторов, содержащих гидрофильные и гидрофобные группы, снижающих поверхностное натяжение масла, что увеличивает возможность проникновения кислорода в масло и, следовательно, ускоряющих его окисление [113].

1.4. Антиоксиданты

Пищевые масла содержат природные антиоксиданты: токоферолы, токотриенолы, каротиноиды, фенольные соединения и стеролы. Иногда антиоксиданты специально добавляют к маслу для повышения его окислительной стабильности. Антиоксиданты продлевают индукционный период окисления, или замедляют скорость окисления. Антиоксиданты инактивируют свободные радикалы, такие как алкильные или пероксильные радикалы липидов, сдерживают влияние переходных металлов, гасят синглетный кислород и инактивируют сенсбилизаторы.

Антиоксиданты могут отдавать атом водорода свободному радикалу и переводить его в более стабильный нерадикальный продукт [14]. Основными антиоксидантами-донорами водорода являются моно- или полигидроксифенольные соединения с разными заместителями в ароматическом ядре. Любое соединение с потенциалом восстановления ниже потенциала восстановления свободного радикала может отдавать водород этому радикалу, если даже реакция кинетически неблагоприятна. Стандартный потенциал восстановления одного электрона алкильного, пероксильного и алкоксильного радикалов ПНЖК равен 600, 1000, 1600 мВ соответственно [114]. Стандартный потенциал восстановления антиоксидантов обычно 500 мВ или ниже. Это чётко указывает на то, что антиоксидант реагирует с пероксильным радикалом до реакции пероксильного радикала с другой молекулой липида, приводящей к образованию другого свободного радикала. Любой радикал антиоксиданта, образовавшийся при взаимодействии с пероксильным радикалом липида, имеет

меньшую энергию, чем сам пероксильный радикал, вследствие резонансной структуры (рис.1.11).

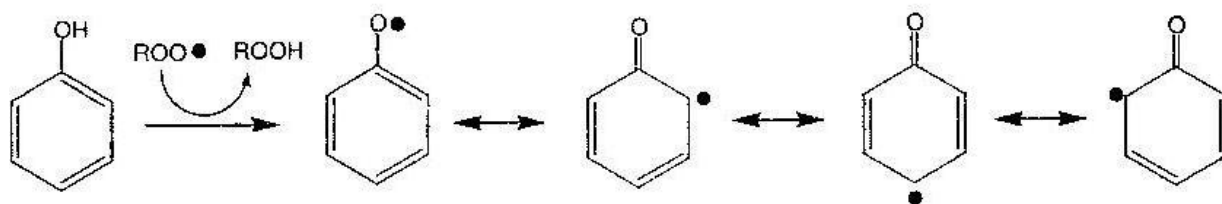


Рис.1.11. Резонансная стабилизация радикалов антиоксиданта.

Вещества, связывающие металлы – фосфорная, лимонная, аскорбиновая кислоты и ЭДТА, снижают окисление масел косвенным путём. Они переводят ионы железа или меди в нерастворимые комплексы или могут стерически затруднить образование комплексов между металлом и гидропероксидом липида [115]. Лимонная кислота улучшала сенсорные качества соевого масла, содержавшего 1 ppm железа, в процессе хранения при 55°C [116]. Лимонная кислота часто добавляется в масло с целью снижения его окисления в процессе хранения до его переработки. Min и Wen [116] опубликовали данные о том, что антиокислительное действие лимонной кислоты повышается с увеличением её количества, а для преодоления каталитического действия 1 ppm железа необходимо 150 ppm лимонной кислоты. Когда масло содержит 0,1 ppm железа и менее, как например рафинированное, отбеленное и дезодорированное, то на практике принятая добавка около 150 ppm лимонной кислоты в масло для повышения его окислительной стабильности не является необходимой [116].

Некоторые антиоксиданты гасят синглетный кислород или возбуждённые сенсбилизаторы. $^1\text{O}_2$ гасится физически и химически. $^1\text{O}_2$ переводят в $^3\text{O}_2$ путём передачи энергии или переноса заряда и при этом не происходит окисление антиоксиданта. При химическом способе антиоксидант реагирует с $^1\text{O}_2$ с образованием окисленного антиоксиданта [16].

1.4.1. Токоферолы

Токоферолы являются монофенольными соединениями и производными хроманола (рис.1.12). Они хорошо растворимы в масле и поэтому являются очень важными антиоксидантами в пищевых жирах и маслах.

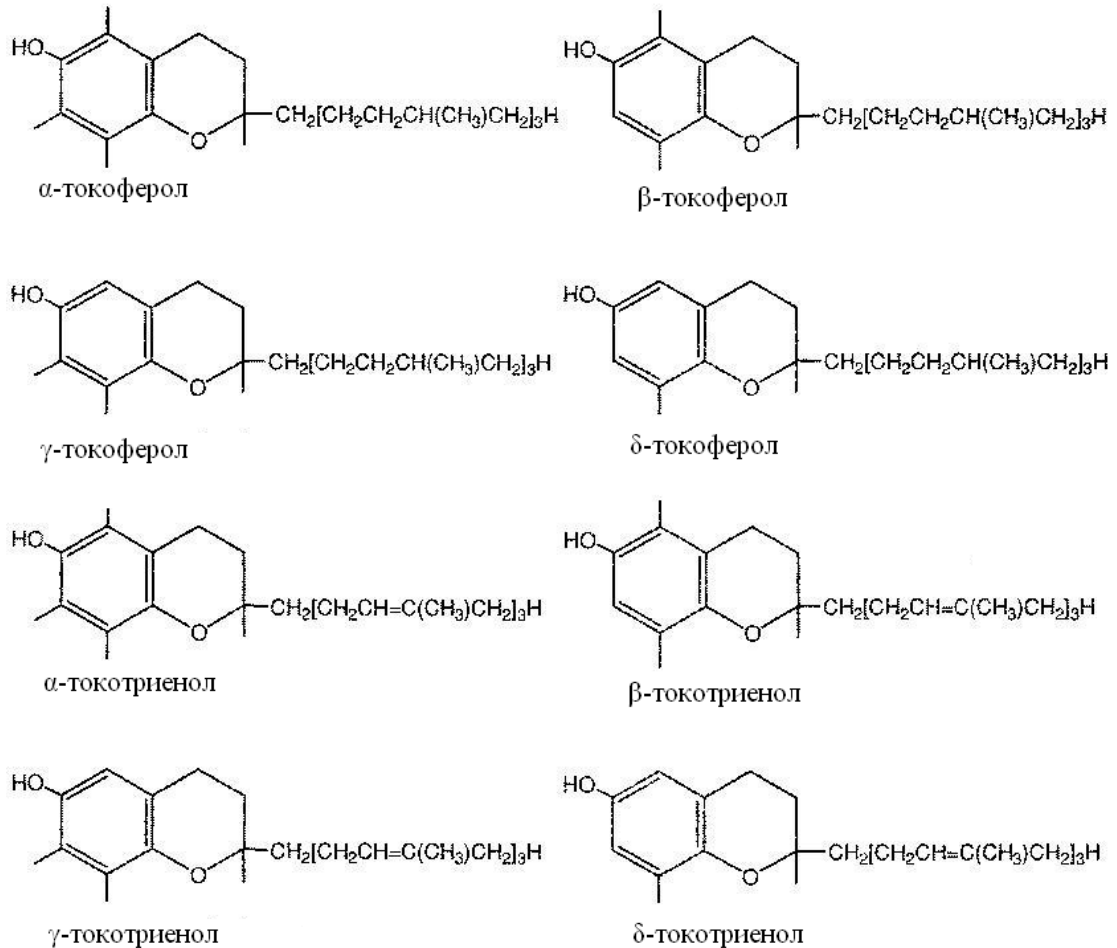


Рис.1.12. Структурные формулы токоферолов и токотриенолов.

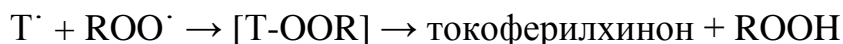
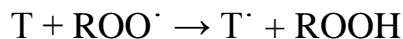
Большинство растительных масел содержит токоферолы в концентрациях более 500 ppm. Животные жиры содержат токоферолы в малых количествах (табл.1.6, стр.45). Среди растительных масел более высоким содержанием токоферолов характеризуются соевое, масло канолы, подсолнечное и кукурузное. Пальмовое масло содержит мало токоферолов (118-146 ppm), но богато токотриенолами; содержание α -, γ -, δ -токотриенолов лежит в пределах 211; 353-372; 56-67 ppm соответственно [117]. Сафлоровое масло также содержит γ -, δ -токотриенолы, помимо γ -токоферола (3,8-7,0 ppm) и δ -токоферола (7,5-8,4 ppm) [62]. Содержание токоферолов в маслах зависит от культурного сорта растения,

условий получения масла и его хранения [118]. Содержание токоферолов в кунжутном масле лежит в пределах 404-540 ppm в зависимости от сорта растения [119]. В рапсовом масле гексановой экстракции содержалось 794 ppm токоферолов, а в прессовом 749 ppm [59]. Процесс рафинации, особенно дезодорация, снижает содержание токоферолов [58, 120, 121].

Сырое, отбеленное, дезодорированное соевые масла содержали токоферолы в количествах 1670, 1467, 1138 ppm соответственно [58]. В сыром оливковом масле концентрация α -токоферола снижалась в процессе его хранения в темноте [118]. Не было потерь токоферолов в оливковом масле, хранившемся при комнатной температуре в течение 12 месяцев [122]. Токоферолы конкурируют с ненасыщенными жирами в реакциях с перекисными радикалами липидов. Пероксильный радикал липида реагирует с токоферолами гораздо быстрее (от 10^4 до $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), чем липиды (от 10 до $60 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Одна молекула токоферола может защитить 10^3 – 10^8 молекул ПНЖК при низком перекисном числе [123].

Токоферолы могут отдавать атом водорода из 6-гидроксигруппы хроманового кольца пероксильному радикалу липида и нейтрализовать его. Токоферол (T) с потенциалом восстановления 500 мВ отдаёт водород пероксильному радикалу липида $\text{ROO}\cdot$, имеющему потенциал восстановления 1000 мВ, образуя гидроперекись липида (ROOH) и окси-радикал токоферола ($\text{T}\cdot$), который более стабилен, чем радикал липида вследствие его резонансной структуры. Это приводит к замедлению скорости окисления на стадии разветвления цепи при автоокислении. Скорость реакции пероксильного радикала стеариновой и олеиновой кислот с α -токоферолом была $2,8 \cdot 10^6$ и $2,5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ соответственно [124].

Окси-радикалы токоферола реагируют друг с другом при низкой скорости окисления липидов, образуя токоферилхинон и токоферол. При высоких скоростях окисления липидов окси-радикал токоферола способен реагировать с пероксильными радикалами липида, давая комплекс токоферола с пероксильным радикалом липида (T-OOR), который может гидролизироваться до токоферилхинона и гидроперекиси липида [125].



Эффективность токоферолов в качестве антиоксидантов зависит от вида изомера и их концентрации. Наибольшей способностью к захвату свободных радикалов обладает δ -токоферол, за ним следуют γ -, β - и α -токоферолы [120]. α -Токоферол эффективнее γ -токоферола в торможении окисления масла до его концентрации 200 ppm и менее эффективен при более высоком содержании [126].

Оптимальная концентрация токоферолов в качестве антиоксидантов зависит от их окислительной стабильности: чем ниже окислительная стабильность токоферола, тем ниже его оптимальная концентрация для максимальной антиокислительной активности. α -Токоферол как наименее стабильный изомер проявляет максимальную антиокислительную активность при 100 ppm при окислении соевого масла при 55°C в темноте, но оптимальная концентрация γ - и δ -токоферолов в качестве антиоксидантов составляет 250 и 500 ppm соответственно [133].

Токоферолы, в частности α -токоферол, действуют как прооксиданты при их высокой концентрации в растительных маслах из-за увеличения содержания свободных радикалов, зависящего от концентрации гидропероксидов [133-135]. Если концентрация пероксильных радикалов липида очень низкая, то оксид-радикал токоферола отрывает водород от молекулы липида с образованием токоферола и алкильного радикала липида, но скорость реакции очень мала. Образование алкильного радикала липида токоферолом ускоряет окисление, которое называют окислением, обусловленным токоферолом [136,137].

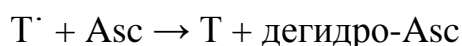
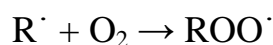
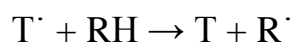
Табл.1.5. Содержание хлорофиллов в масле канолы на разных этапах получения (ppm) [127]

Масло	Хлорофилл <i>a</i>	Феофитин <i>a</i>	Феофитин <i>b</i>	Пирофеофитин <i>a</i>	Пирофеофитин <i>b</i>
Экстракционное	1,88	3,31	1,34	16,57	3,13
Вымороженное	0,27	7,16	1,07	9,40	1,84
Рафинированное	0,22	6,27	1,12	9,13	1,79
Отбеленное	-	0,56	0,32	0,21	0,25

Табл.1.6. Содержание токоферолов в пищевых жирах.

Масло/жир	Токоферолы (ppm)				
	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>δ</i>	Общее
Соевое [128]	116,0	34,0	737,0	275,0	1162
Канолы [128]	272,1	0,1	423,2	-	695,4
Подсолнечное [128]	613,0	17,0	18,9	-	648,9
Кукурузное [128]	134,0	18,0	412,0	39,0	603
Кунжутное (из обжаренных семян) [129]	4	-	584	9	597
Рапсовое [19]	252	-	314	-	566
Сафлоровое [62]	386-520	8,6-12,4	2,4-7,7	-	397-540
Оливковое [103,130]	168-226	-	-	-	168-226
Говяжий жир [131]	30,4	-	3,8	-	34,2
Лярд [132]	18,0	-	-	-	18,0

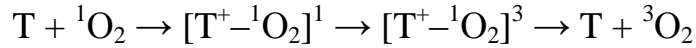
Наибольшую прооксидативность при самоокислении соевого масла проявил α -токоферол, за ним следовали γ - и δ -токоферолы [133]. Добавление 100 ppm α -токоферола увеличивало окисление очищенного оливкового масла на ранней стадии самоокисления, но α -токоферол, добавленный к умеренно окисленному (П.ч.=15) очищенному оливковому маслу или лядду, значительно снижал окисление [138]. Пороговое значение концентрации α -токоферола как прооксиданта при окислении сырого оливкового масла было 60-70 ppm. Когда в масле первоначально присутствует меньше α -токоферола, пороговая величина прооксидативной активности достигается быстрее [118]. Прооксидативная активность α -токоферола снижалась с увеличением температуры, даже при высоких концентрациях [139]. Аскорбиновая кислота (Asc) может снижать количество радикалов окси-токоферола и предотвратить окисление, обусловленное токоферолом [137]:



Окисленные токоферолы повышали окисление соевого масла, и прооксидативная активность была наибольшей у окисленного α -токоферола, за ним следовали γ - и δ -токоферолы [140]. Предупреждение окисления и удаление окисленных форм токоферолов в производстве масла настоятельно рекомендуется для улучшения стабильности масла.

Токоферолы кроме антирадикальной активности проявляли при окислении соевого масла на свету способность к гашению синглетного кислорода [141]. Было опубликовано, что скорость гашения 1O_2 α -токоферолом составляла $2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [142]. Эффект гашения 1O_2 в соевом масле при его окислении на свету зависел от концентрации и формы токоферола: при $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ активность убывала в порядке α -, γ -, δ -токоферол, однако не было значимого различия в способности к гашению 1O_2 у токоферолов при концентрации $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ [142].

Токоферолы могут образовывать комплекс с переносом заряда с синглетным кислородом $[T^{+}-{}^1O_2]^1$, который в результате интеркомбинационного перехода изменяет мультиплетное состояние на триплетное $[T^{+}-{}^1O_2]^3$ с дальнейшим формированием менее активного триплетного кислорода (3O_2) и токоферола. Так как этот процесс не включает химической реакции между токоферолом и синглетным кислородом, то он называется физическим гашением:



Токоферолы необратимо реагируют при химическом гашении 1O_2 с образованием токоферилгидропероксидиенона, токоферилхинона и эпоксида токоферилхинона (рис.1.13). Скорость реакции токоферолов с 1O_2 зависит от их структуры. α -Токоферол проявляет наибольшую скорость реакции ($2,1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$), за ним следуют β -токоферол ($1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$), γ -токоферол ($1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) и δ -токоферол ($5,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$) [143].

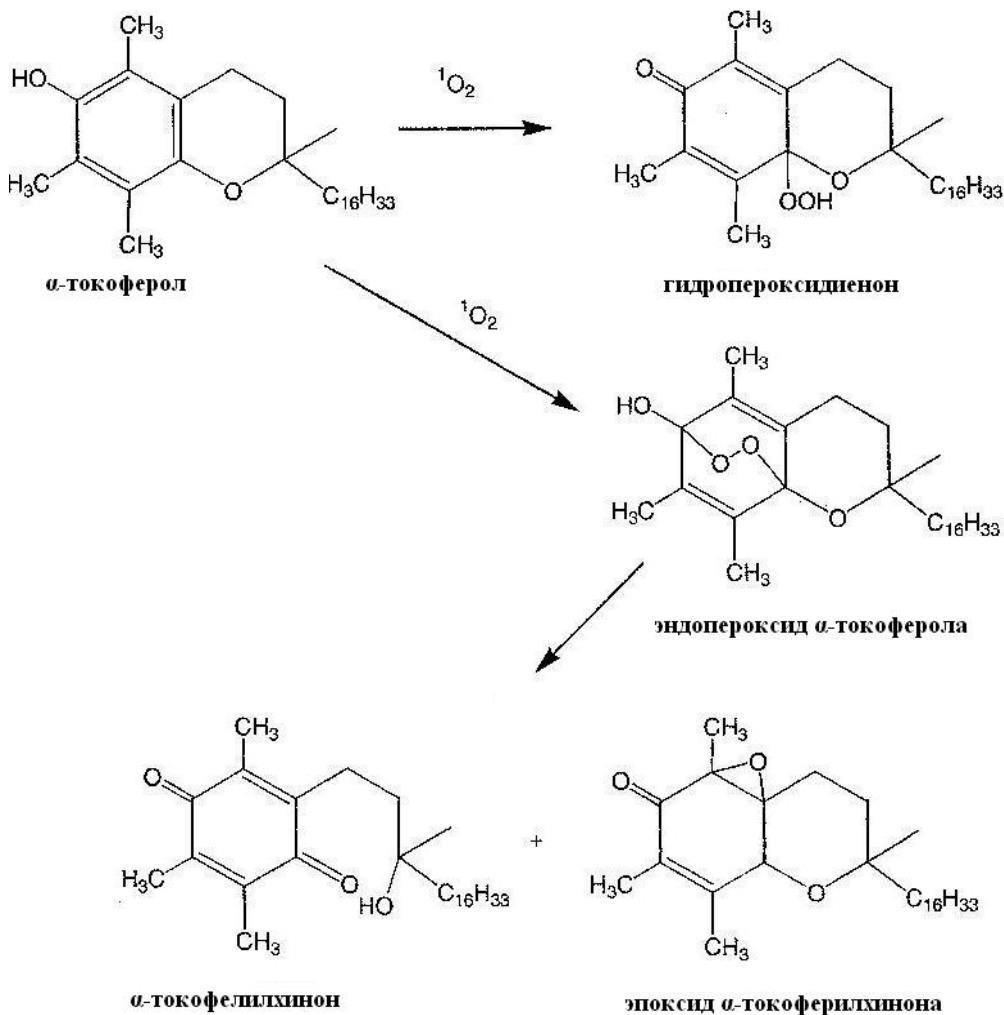


Рис.1.13. Окисление α -токоферола синглетным кислородом.

1.4.2. Другие фенольные соединения

1.4.2.1. Полифенолы

Оливковое масло устойчиво к окислению из-за присутствия в нём тирозола (4-гидроксифенилэтанола; 34,9 ppm), гидрокситирозола (3,4-дигидроксифенилэтанола; 37,8 ppm) и катехола (табл.1.7, рис.1.14) [144,145]. Гидрокситирозол наиболее активный антиоксидант оливкового масла [145,146]. Большая часть этих антиоксидантов удаляется при дезодорации [147]. Флавоноиды являются основными полифенолами растений и относятся к производным дифенилпропана и гетероциклического 6-членного кольца с кислородом. Они включают в себя флаванолы (катехины, нарингин), флаваноны (гесперидин, нарингенин), флавоны (апигенин, лютеолин), флавонолы (кэмпферол, кверцетрин, мирицетин, кверцетин), антоцианины и лейкоантоцианидины. Гликолизация флавоноидов снижает антиокислительную активность по сравнению с соответствующими агликонами [148]. Растворимость флавоноидов в жирах и маслах очень низкая и их роль в реакциях окисления масел не очень значима, однако они могут снижать окисление масел в эмульсиях [149].

Таблица 1.7

Фенольные соединения сырого оливкового масла [144].

Фенольные спирты	3,4-гидроксифенилэтанола (3,4-DHPEA, гидрокситирозол), <i>n</i> -гидроксифенилэтанола (<i>p</i> -HPEA, тирозол), глюкозид 3,4-гидроксифенилэтанола
Фенольные кислоты и их производные	Ванилиновая, сиреневая, <i>n</i> - и <i>o</i> -кумаровые, галловая, кофейная, протокатеховая, <i>n</i> -гидроксибензойная, феруловая, коричная, бензойная кислоты, 4-ацетоксиэтил-1,2-дигидроксибензол
Секоиридоиды	Соединения эленоловой кислоты в диальдегидной форме с гидрокситирозолом/тирозолом, агликон олеуропеина, агликон лигistroзида, олеуропеин, производные тирозола
Лигнаны	1-Ацетоксипинорезинол, пинорезинол, 1-гидроксипинорезинол
Флавоны	Апигенин, лютеолин



Рис.1.14. Структурные формулы кофейной кислоты, тирозола и гидрокситирозола.

1.4.2.2. Фенольные кислоты

Фенольные кислоты близки к флавоноидам. Они включают гидроксикоричные кислоты (кумаровую, феруловую, кофейную, хлорогеновую и синаповую), гидроксикумарин (скополетин) и гидроксibenзойные кислоты (эллаговую, галловую, гентизиновую, салициловую и ванилиновую). Хлорогеновая и кофейная кислоты присутствуют в подсолнечном масле, а синаповая и феруловая – в рапсовом [150] и масле рисовых отрубей [151] соответственно. Оливковое масло содержит ванилиновую, сиреневую, кофейную и коричную кислоты (табл.1.7) [144]. Антиокислительная активность фенольных кислот лимитируется проблемой их растворимости в маслах.

o-Дифенолы, например кофейная кислота, окисляются до хинонов ионом трёхвалентного железа и становятся неэффективными в ингибировании свободнорадикальных цепных реакций, инициированных железом [93]. Но гидрокситирозол, тирозол, ванилиновая и *n*-кумаровая кислоты не окисляются ионом трёхвалентного железа. Fki и др. [152] отметили высокую антирадикальную активность 3,4-дигидроксифенилуксусной кислоты, присутствующей в сточных водах после измельчения оливок, влияющую на окисление как сырого оливкового масла, так и рафинированного, полученного из отходов, масла. Osborne и Akoh [153] указали на прооксидативное действие полярных фенольных кислот – кверцетина и галловой кислоты в масле канолы и каприловой кислоты в структурированных липидах в присутствии железа при pH=3,0 из-за повышенной способности к его восстановлению.

1.4.2.3. Лигнаны

Лигнаны являются фенилпропаноидами, образующимися из фенилаланина (рис.1.15). Они включают в себя сезамол, сезамин, сезамоллин, сезаминол, сезамоллинол, пинорезинол, секоизоларицирезинол. Секоизоларицирезинол и его дигликозид (14.1-30.9 мг/г сухого вещества) найдены в семенах льна [154]. Сезамин и сезамоллин, экстрагированные из подвергнутого тепловому воздействию кунжутного масла, и сезаминол в отбеленном кунжутном масле являются более устойчивыми к нагреванию, чем α -токоферол [155,156].

Кунжутное масло, содержащее большое количество ПНЖК (Й.ч.=109), имеет высокую окислительную стабильность [54]. Скорость окисления его при 60°C была много ниже, чем кукурузного, сафлорового масел и смеси соевого и рапсового масел [157]. Кунжутное масло, полученное из подвергнутых тепловой обработке семян, более стабильно к окислению, чем масло из необработанных семян [158,159]. Значительная окислительная стабильность кунжутного масла обусловлена наличием в нём кроме токоферолов фенолгликозидов (лигнанов) и их производных. Основным компонентом кунжутного масла, полученного из непрогретых семян, является сезамин (474 ppm), за ним следуют сезамоллин (159 ppm) и сезамол (менее 7 ppm) [155,160]; но масло, полученное из прогретых семян, имело более высокое содержание сезамола (36 ppm) [82].

Сезамол образуется при гидролизе сезамоллина в процессе получения масла при тепловой обработке и отбелке [82,161,162]. Сезамол превращается в димер сезамола, а затем в хинон димера сезамола [163,164]. Сезамол и сезаминол проявили большую антиокислительную активность, чем сезамин при самоокислении подсолнечного масла вследствие нейтрализации радикалов [160]. Сезамол действует в качестве антиоксиданта при окислении как на свету, так и в темноте. При сенсibilизированном хлорофиллом фотоокислении соевого масла сезамол оказался менее активным антиоксидантом, чем α -токоферол, но аналогичным δ -токоферолу и более активным, чем DABCO (диазобицикло[2.2.2]октан) при одинаковой молярной концентрации [165].

Снижение фотоокисления соевого масла сезамолом было результатом гашения $^1\text{O}_2$ со скоростью $1,9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ при 20°C [165].

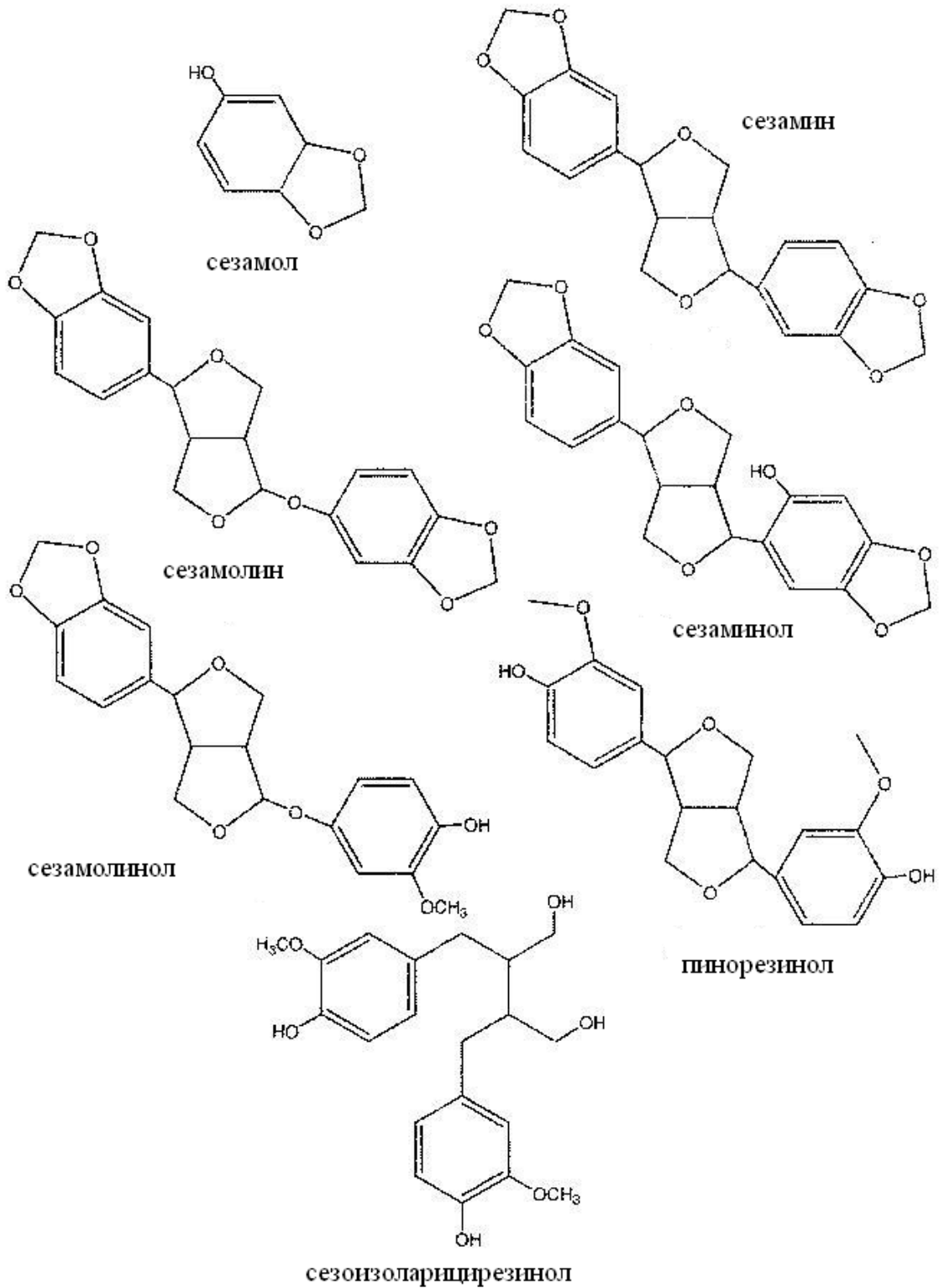
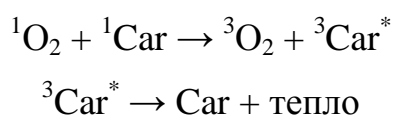


Рис.1.15. Структурные формулы лигнанов.

1.4.3. Каротиноиды

Каротиноиды – группа тетратерпеноидов, состоящих из изопреновых единиц (рис.1.16). Двойные связи в них находятся в сопряжённом состоянии и обычно все имеют *транс*-конфигурацию. β -Каротин является одним из самых изученных каротиноидов, содержащихся в пищевых маслах, особенно нерафинированных. Сырое пальмовое масло и красный пальмовый олеин содержат 500-700 ppm каротиноидов [166]. В сыром оливковом масле содержание β -каротина составляет 1,0-2,7 ppm и лютеина 0,9-2,3 ppm [104].

β -Каротин может замедлять окисление масла путём частичного поглощения света, гашения $^1\text{O}_2$, инактивации сенсбилизаторов и нейтрализации свободных радикалов. Fakourelis и др. [105] опубликовали данные о том, что окисление оливкового масла, содержащего только β -каротин, на свету при 25°C снижалось при использовании светофильтров, поглощающих световую энергию в интервале 400-500 нм. В присутствии хлорофиллов β -каротин снижал окисление соевого масла, хранившегося на свету, путём гашения $^1\text{O}_2$ [34]. Гашение синглетного кислорода каротиноидами (Car) происходит главным образом путём передачи энергии $^1\text{O}_2$ каротиноидам без образования продуктов окисления. Каротиноиды из возбуждённого (^1Car) возвращаются в основное состояние с выделением тепла:



1 моль β -каротина может погасить 250-1000 молекул $^1\text{O}_2$ со скоростью $1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [32]. Гашение $^1\text{O}_2$ каротиноидами зависит от числа сопряжённых двойных связей в них [167]. Каротиноиды, имеющие по крайней мере 9 сопряжённых двойных связей действуют в качестве эффективных гасителей $^1\text{O}_2$.

β -Каротин, ликопин и лютеин являются хорошими гасителями $^1\text{O}_2$, но предшественники ликопина – фитоин, фитофлуин и ζ -каротин этим свойством не обладают. Активность гашения $^1\text{O}_2$ каротиноидами возрастает с увеличением числа двойных связей в их молекулах [16,168]. Ликопин и β -каротин показали бóльшую способность гашения $^1\text{O}_2$, чем α -токоферол [169].

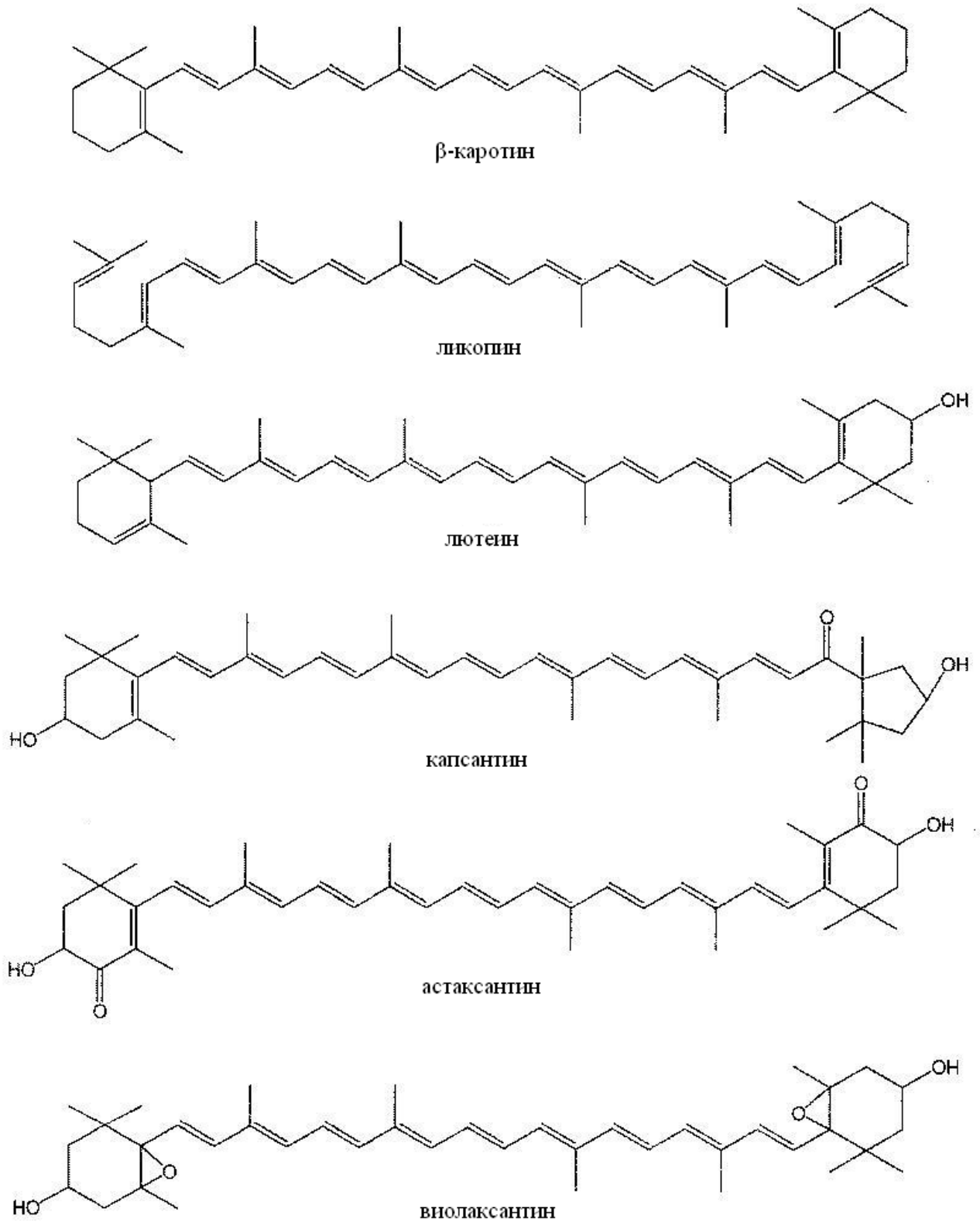


Рис.1.16. Структурные формулы каротиноидов.

Антиокислительная активность каротиноидов не проявилась при хранении соевого масла в темноте [170]. В процессе фотосенсибилизированного окисления

соевого или рапсового масел в открытых ёмкостях β -каротин повышал окисление масел, но в присутствии токоферолов окисление масел снижалось [171]. Антиокислительная активность каротиноидов, обусловленная передачей водорода, остаётся спорной.

Каротиноиды разрушаются гидроперекисями до гидрокси- или эпоксикаротинов, но распад замедляется при высоких концентрациях; скорость распада каротинов соответствует ряду: ликопин $>$ β -каротин \approx α -каротин [172].

1.4.4. Другие нефенольные антиоксиданты

1.4.4.1. Аскорбиновая кислота

Аскорбиновая кислота, аскорбаты натрия и кальция являются водорастворимыми, что ограничивает их использование в качестве антиоксидантов в жирах и маслах. Аскорбилпальмитат используется для снижения окисления жира в пище.

1.4.4.2. Соединения, относящиеся к протеинам

Гипоксантин, ксантин, глицин, метионин, гистидин, триптофан, пролин, лизин, ферритин, трансферритин и карнозин проявляют антиокислительную активность в содержащей липиды пище [120]. Известно, что ферменты, например, глюкозооксидаза, супероксиддисмутаза, каталаза и глутатионпероксидаза, способны снижать окислительные процессы в пище [173]. Применение ферментов и протеинов в качестве антиоксидантов ограничивается необработанными маслами, так как в процессе их переработки происходит денатурация ферментов.

1.4.4.3. Продукты реакции Майяра

Продукты реакции Майяра между аминами и восстанавливающими сахарами или карбонильными соединениями, образующимися при окислении липидов, слегка замедляют окисление [174, 175]. Известен ряд продуктов этой реакции, но ответственные за антиокислительную активность на сегодня ещё чётко не определены.

1.4.4.4. Стероиды

Стероиды являются стероидными спиртами с алифатической углеводородной цепью с 8-10 углеродными атомами в положении С17 и гидроксигруппой у атома С3 (рис.1.17). β -Ситостерол, стигмастерол и ситостанол присутствуют в пищевых маслах с преобладающим содержанием β -ситостерола. Кукурузное и рапсовое масла содержали 8000 ppm стеролов, а пальмовое и хлопковое – 600-1000 ppm [176]. Сырое и рафинированное оливковые масла содержали β -ситостерол в количестве 667 и 898 ppm соответственно [177].

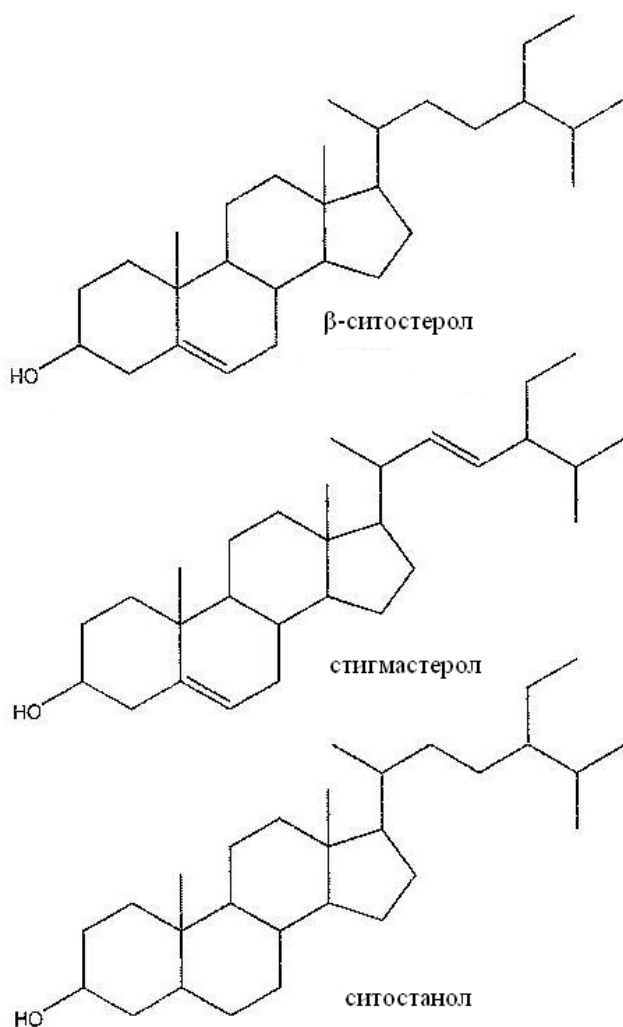


Рис.1.17. Структурные формулы стеролов.

Антиокислительная активность β -ситостерола была ниже, чем феруловой кислоты и токоферола при окислении соевого масла [151]. Ситостерол может частично действовать в качестве прооксиданта, повышая растворимость кислорода в масле [178] и частично как слабый антиоксидант в подсолнечном масле и лярде, конкурируя с молекулами липида за окисление на поверхности

масла [179,180]. Растворимость растительных стеролов в кукурузном масле была 2-3% при 25°C [181].

1.5. Механизмы действия антиоксидантов при окислении

Антиоксиданты снижают скорость окисления масел путём уничтожения свободных радикалов, образования хелатных соединений с металлами-прооксидантами, подавления синглетного кислорода и фотосенсибилизаторов и инактивации липоксигеназы.

1.5.1. Захват свободных радикалов

Антиоксиданты уничтожают свободные радикалы в маслах, отдавая им водород и превращаясь в сравнительно стабильные радикалы с низким (менее 500 мВ) потенциалом восстановления [15]. Скорость отрыва водорода от липидов и антиоксидантов имеет порядок 10^0 /М/сек и 10^5 - 10^6 /М/сек соответственно [182-184]. Более высокая стабильность радикала антиоксиданта, чем радикалов липида, является следствием резонансной делокализации в структуре фенольного кольца [185]. Примерами такого типа антиоксидантов являются фенольные соединения (токоферолы, бутилокситолуол, бутилоксианизол, *трет*-бутилгидрохинон, пропилгаллат, лигнаны, флавоноиды и фенольные кислоты), убихинон (коэнзим Q), каротиноиды, аскорбиновая кислота и аминокислоты. Тиокремонон (рис.1.18), выделенный из прогретого при 120°C чеснока, обладает более высокой активностью к подавлению свободных радикалов, чем аскорбиновая кислота, α -токоферол и бутилоксианизол [186].

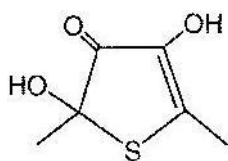


Рис.1.18. Структурная формула тиокремонона.

Эффективность подавления антиоксидантами свободных радикалов зависит от энергии диссоциации O–H связи фенола, рН, связанной с константой диссоциации кислот, потенциалом восстановления и делокализации радикала антиоксиданта [185,187,188]. Перенос водорода от антиоксиданта к пероксильным или алкильным радикалам пищи термодинамически выгоден, когда энергия диссоциации связи O–H в антиоксиданте низкая [188]. Энергия диссоциации связи O–H в фенольных антиоксидантах лежит в пределах 70-80 ккал/М [189-191] и снижается для токоферолов в ряду $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ [191]. Энергия диссоциации O–H связи в фенольных антиоксидантах зависит от среды: она выше в полярных растворителях, таких как ацетонитрил, *трет*-бутанол, чем в неполярном бензоле [192,193]. Таким образом, полярные растворители снижают антирадикальную активность антиоксидантов вследствие межмолекулярной водородной связи между кислородом или азотом полярного растворителя и OH-группой фенольного антиоксиданта [184]. Энергия диссоциации связи O–H в фенольном антиоксиданте также предсказывает стабильность радикала антиоксиданта. Чем ниже энергия диссоциации OH-групп, тем более стабилен радикал антиоксиданта. Антиоксидант с низкой энергией диссоциации является также более эффективным донором водорода и лучшим антиоксидантом (антирадикальным агентом). Энергия связи O–H групп фенольного антиоксиданта зависит от заместителей в бензольном кольце. Антирадикальная активность фенольных антиоксидантов зависит от баланса между способностью донировать водород и стерической доступностью OH-групп, зависящей от положения заместителей [184]. Любой заместитель дестабилизирует основное состояние фенольного антиоксиданта и/или стабилизирует феноксид-форму радикала антиоксиданта, снижает энергию связи O–H. Такие заместители как алкил или вторая гидроксильная группа повышают устойчивость радикала антиоксиданта и увеличивают его антирадикальную активность [148]. Одно замещение метильной или метокси-группой в *орто*-положении снижает энергию связи O–H на 1,75 и 0,2 ккал/М, а снижение энергии связи O–H этими же заместителями в *мета*-положении около 0,5 ккал/М [194].

Внутримолекулярная водородная связь между фенольным водородом и кислородом заместителя, например, метоксильной группы в *орто*-положении, стабилизирует основное состояние фенола, компенсируя снижение энергии ОН-связи, обусловленное метоксильной группой, поэтому наблюдается незначительное изменение энергии диссоциации связи (снижение на 0,2 ккал/М) [194]. Двойное замещение взаимно (аддитивно или синергетически) влияет на энергию ОН-связи. Электроноакцепторные заместители, такие как COOR и COOH в *пара*-положении, стабилизируют фенольную форму и дестабилизируют феноксильный радикал антиоксиданта, увеличивая энергию ОН-связи и делая антиоксидант менее эффективным [195]. Однако, такие заместители, как метил, *трет*-бутил, метоксильная или фенильная группы, снижают энергию связи О–Н [194]. Когда заместитель в *пара*-положении – ненасыщенный углеводород, в котором неспаренный электрон сильно делокализован, то феноксильный радикал сильно стабилизируется и энергия диссоциации связи О–Н снижается [194]. Способность отдавать водород снижается в ряду гидрокситирозол, олеуропеин, кофейная кислота, хлорогеновая и феруловая кислоты в оливковом масле [196].

Антиокислительная активность фенольных кислот, таких как кофейная, протокатеховая и хлорогеновая, зависит от pH; они не являются эффективными антирадикальными агентами в кислой среде, но активно проявляют её в интервале pH 7-8 [197,198]. В щелочной среде фенольные кислоты ионизируются до фенолятов. Эти формы антиоксидантов более активно отдают электроны по сравнению с их исходными формами, и антиоксиданты с активированными фенольными группами обладают большей антирадикальной активностью. Бóльшую антирадикальную активность фенолятов кислот предположительно можно связать с быстрым переносом электронов к пероксильным радикалам липидов от анионов фенольных кислот [198].

Потенциал восстановления радикалов антиоксиданта может предсказать способность соединения к передаче водорода радикалам в масле: чем ниже потенциал восстановления радикала антиоксиданта, тем больше Н-донорная способность антиоксиданта. Потенциалы восстановления гидрокси-, алкил-,

алкокси-, алкилперокси- и супероксидного анион-радикалов приблизительно равны 2300, 600, 1600, 1000 и 940 мВ соответственно [15]. Радикалы токоферола, аскорбиновой кислоты и кверцетина имеют потенциалы восстановления 500, 330, 330 мВ соответственно [199,200], которые ниже приведённых выше значений. Это даёт возможность токоферолу и аскорбиновой кислоте отдавать свой водород пероксильным, алкоксильным и алкильным радикалам, замедляя тем самым образование радикалов в пище. Фенольные соединения могут отдавать водород алкилперокси-радикалам, и образовавшийся фенольный радикал не может катализировать окисление других молекул из-за низкого потенциала восстановления [148]. Фенольные радикалы могут реагировать друг с другом с образованием производного гидрохинона и регенерацией фенольного антиоксиданта или с образованием фенольного димера. При реакции фенольных радикалов с пероксильными радикалами липидов образуются аддукты, претерпевающие разрушение [120].

α -Токоферол реагирует с алкилпероксильным радикалом быстрее, чем с алкильным, так как разность в потенциалах восстановления между радикалом токоферола и алкилпероксильным (500 мВ) выше, чем между радикалом токоферола и алкилом (100 мВ). Токоферол отдаёт водород за счёт 6-гидроксильной группы хроманольного кольца пероксильному радикалу, что приводит к образованию гидроперекиси алкила и радикала токоферола. Радикал токоферола относительно стабилен за счёт резонансной структуры (рис.1.19). Он может реагировать с пероксильным радикалом липида, приводя к образованию семихинона токоферола, не обладающему E-витаминной активностью, или реагировать между собой с образованием димера токоферола [120].

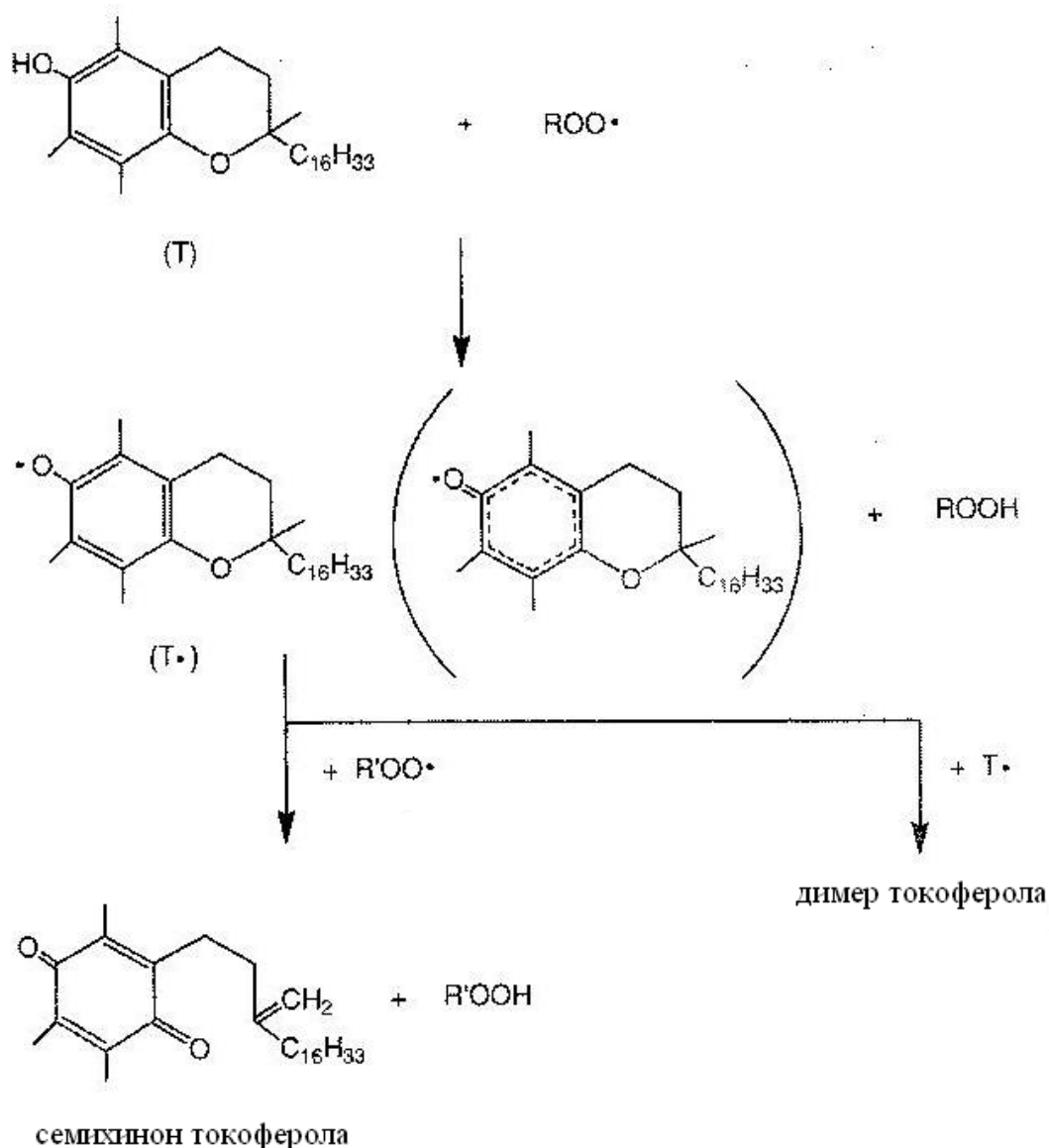


Рис.1.19. Реакция α -токоферола с пероксильным радикалом ($\text{R},\text{R}' = \text{Alk}$)

Скорость реакции пероксильного радикала ненасыщенных жирных кислот с токоферолом равна $1,85 \cdot 10^6 / \text{M} / \text{сек}$ [202]. Токоферолы медленно и необратимо реагируют с супероксидными анион-радикалами в органических растворителях, приводя к радикалу токоферола, но эта реакция мало значима в водных растворах [8,202]. Радикал токоферола иногда реагирует с пероксильными радикалами липидов при их очень высокой концентрации, давая гидроперекись токоферола, которая образует 2 изомера эпокси-8 α -гидроперокситокоферона путём элиминирования алкокси-радикала с последующим присоединением кислорода и отрывом атома водорода. Эпокси-8 α -гидроперокситокоферон превращается при

гидролизе в эпоксихинон [125]. Эта реакция даёт алкоксильный радикал вместо пероксильного и теряется только токоферол. Так как при этом не происходит суммарного изменения свободных радикалов в системе, токоферол не действует в качестве антиоксиданта; однако, такие восстановители как аскорбиновая кислота, могут регенерировать токоферол из токоферилхинона.

Токоферольный радикал при высокой концентрации иногда отрывает водород от липида, имеющего очень низкую концентрацию пероксильных радикалов, давая токоферол и радикал липида; тем не менее скорость этой реакции очень низкая [201]. Образовавшийся радикал липида может увеличить окисление липидов при взаимодействии с триплетным кислородом, и в этом случае токоферол действует как прооксидант [136,137]. Обусловленное токоферолом окисление может быть предотвращено аскорбиновой кислотой, так как она быстро восстанавливает радикал токоферола до токоферола [137].

Тирозол и гидрокситирозол в оливковом масле [203], сезамол и сезаминол в кунжутном [150,204] уничтожают свободные радикалы по механизму, подобному в реакциях с токоферолом, из-за наличия в них фенольного водорода. Фенольный водород тирозола и гидрокситирозола передаётся радикалам липидов с образованием семихинонов, которые могут, взаимодействуя с другими радикалами, дать хинон; реакция диспропорционирования с радикалом другого семихинона приводит к исходному соединению и хинону, или, при реакции с кислородом, образуются хинон и гидроперекисный радикал [90].

Флавоноиды для участия в реакциях со свободными радикалами должны иметь особые структурные характеристики: *орто*-гидрокси-группу или группу катехола в В-кольце, сопряжение кольца с 4-оксо-группой [205-208] (рис.1.20).

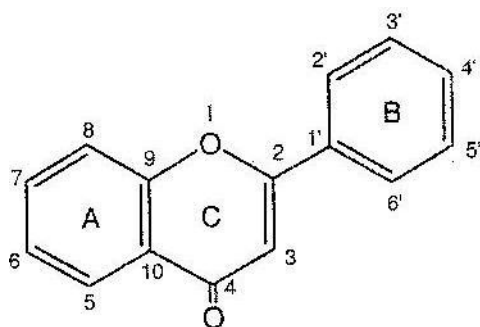


Рис.1.20. Структурный остов флавоноидов.

Кверцетин, рутин и лютеолин отвечают этим требованиям и известны в качестве наиболее эффективных реагентов для реакции со свободными радикалами среди растительных фенолов, не обладающих витаминными свойствами [205]. Катехин не имеет двойной связи в положении 2,3 и 4-карбонильной группы, но имеет много гидроксильных групп, способных донировать водород, он является эффективным антирадикальным соединением [195]. Подобные ему флавоноиды реагируют с пероксильными радикалами липидов, отдавая водород и становясь более стабильными феноксильными радикалами. Эти радикалы подвергаются диспропорционированию с образованием фенольных хинонов и дигидроксифенольных соединений (рис.1.21) [148].

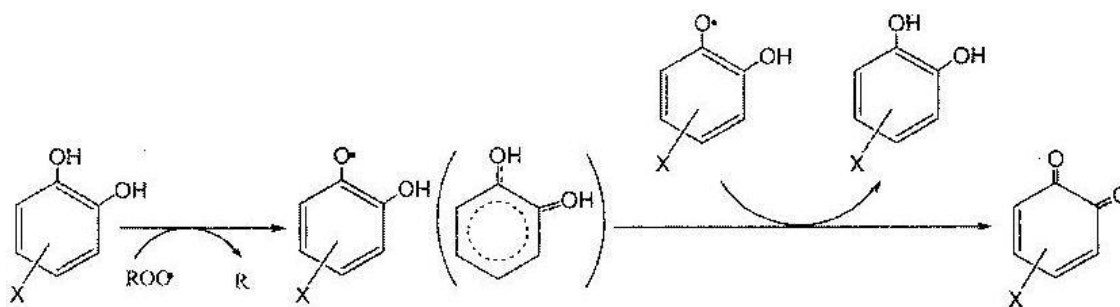


Рис.1.21. Реакция подобных катехолу флавоноидов с пероксильным радикалом.

Каротиноиды могут отдавать электроны и затем водород (рис.1.22). Два электрона скорее, чем один, могут быть перенесены от молекулы каротиноида с двумя потенциалами восстановления E_1 и E_2 . Лёгкость передачи электрона каротиноидом зависит от природы заместителей в нём [209]. Потенциал восстановления для последовательной передачи 2 электронов различен в кантаксантине и астаксантине, обычно $E_1 < E_2$, в то время как в ликопине, β -каротине и зеаксантине значение E_1 близко к E_2 [209,210]. Передача электронов каротиноидами, содержащими терминальные группы-акцепторы электронов, затруднена, и отрыв второго электрона происходит при совсем другом потенциале по сравнению с первой стадией окисления. По мере ослабления акцепторной способности терминальной группы ΔE ($E_2 - E_1$) снижается, или радикал катиона может быть восстановлен до радикала каротиноида с потенциалом

восстановления E_3 , который обычно много меньше, чем E_1 [209]. Стандартный потенциал восстановления радикала каротиноидного катиона (700-1000 мВ) [209-212] недостаточен для того, чтобы катион каротиноида отдал водород алкилу ($E^\circ=600$ мВ) или пероксильному радикалу ПНЖК ($E^\circ=700-1440$ мВ). Каротиноиду легче отдать водород гидроксид-радикалу, имеющему высокий потенциал восстановления (2310 мВ), чем пероксильному радикалу алкила. Радикал каротина достаточно стабилен из-за делокализации неспаренных электронов по его сопряжённой полиеновой системе. При низкой концентрации кислорода радикал каротина может реагировать с другим радикалом, например, пероксильным радикалом липида, с образованием нерадикального продукта [167,213]:

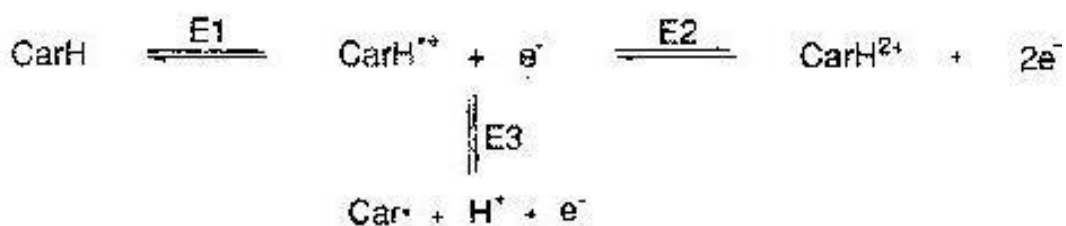
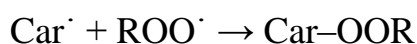
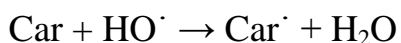


Рис.1.22. Перенос водорода от каротиноида (CarH) путём донирования электронов (E , потенциал восстановления).

Энергия C–H связи в катионе каротина около 65 ккал/М [214]. Катион радикала ликопина имеет самый низкий потенциал восстановления (748 мВ), за ним следуют радикалы катиона β -каротина (780 мВ), зеаксантина (930 мВ) [209]. Астаксантин является более слабым антиоксидантом, чем зеаксантин [215,216].

β -Каротин может передавать водород пероксильному радикалу липида с образованием его радикала, но с некоторыми ограничениями [216]. Радикал каротина достаточно стабилен из-за делокализации неспаренных электронов в его сопряжённой полиеновой цепи и имеет достаточное время жизни для реакции с пероксильными радикалами липида при низкой концентрации кислорода и образования нерадикальных пероксидов каротина [167,213]. Радикал каротина

может также присоединять кислород, и последующая реакция с другой молекулой каротина приводит к образованию эпоксида каротина и карбонильных соединений каротина (рис.1.23) [167].

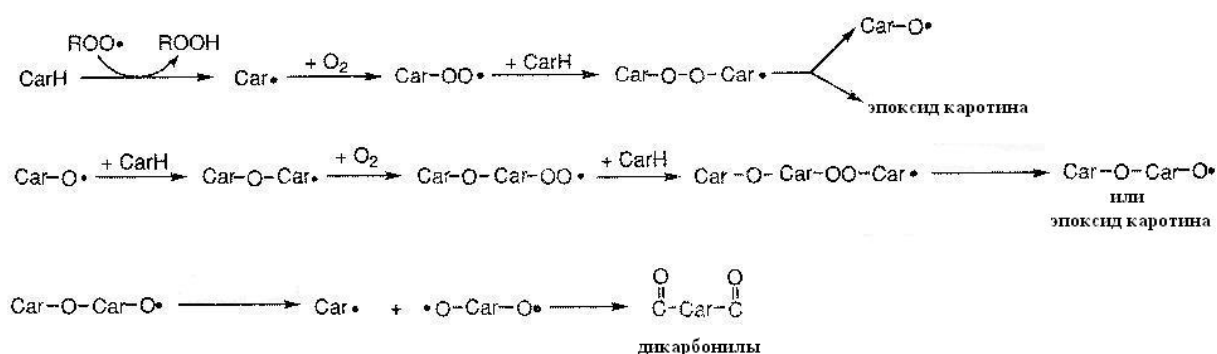
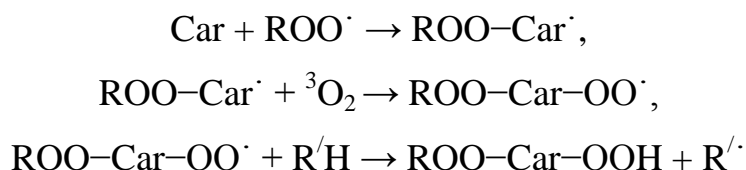


Рис.1.23. Реакция β -каротина с пероксильными радикалами липида.

Кроме своей антирадикальной активности каротиноиды, отдавая водород пероксильным радикалам липида, могут усиливать окисление липидов [170]. Перокси-радикалы липидов ($\text{ROO}\cdot$) могут присоединяться к β -каротину (Car), давая перокси-радикал каротина ($\text{ROO-Car}\cdot$), особенно при давлении кислорода более 150 мм.рт.ст. [213]. Перокси-радикал β -каротина реагирует с триплетным кислородом, приводя к перокси-радикалу перекиси каротина ($\text{ROO-Car-OO}\cdot$), который, отрывая водород от другой молекулы липида, даёт радикал липида ($\text{R}'\cdot$) продолжающий цепную реакцию окисления липидов [217]. Следовательно, β -каротин действует в качестве прооксиданта:



β -Каротин может отдавать электроны свободным радикалам и превращаться в радикал катиона β -каротина [218,219]. Этот радикал стабилен благодаря резонансу и скорость реакции с кислородом очень низкая [14,220]. Однако, радикал катиона β -каротина может быстро окислять токоферолы и убихиноны [218], а также тирозин и цистеин [221]. Перенос водорода или электрона от каротиноидов к радикалам липидов зависит от потенциалов восстановления

радикалов липидов и химической структуры каротиноида, особенно присутствия в нём кислородсодержащих функциональных групп [222]. Реакция переноса электрона от каротиноида к свободному радикалу протекает легче, когда перокси-радикал алкила содержит электроакцепторные группы [216].

Аскорбиновая кислота и глутатион реагируют со свободными радикалами, донируя водород радикалам липидов и образуя более стабильные, чем радикалы липидов, радикалы аскорбиновой кислоты и глутатиона [114]. Радикалы аскорбиновой кислоты превращаются в дегидроаскорбиновую кислоту при потере протона [14]. Аминокислоты, содержащие сульфгидрильные или гидроксильные группы (цистеин, тирозин, фенилаланин и пролин), также инактивируют свободные радикалы [223]. Инактивация радикалов пищевых продуктов белковыми соединениями скорее может быть результатом конкуренции между ними и липидами за радикалы с высокой энергией, чем действительное прерывание цепи [14].

1.5.2. Связывание металлов

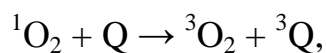
Металлы снижают энергию активации окисления, особенно на начальной стадии, вызывая ускорение окисления липидов [224]. Энергия активации автоокисления рафинированного, отбеленного и дезодорированного соевого, подсолнечного и оливкового масел равна 17,6; 19,0; 12,5 ккал/М соответственно [156]. Металлы катализируют образование радикалов пищи путём отрыва водорода. Они также инициируют образование гидрокси-радикалов, катализируя распад перекиси водорода [72] или гидроперекисей [91]. Ионы железа снижали окислительную стабильность оливкового масла путём разрушения фенольных антиоксидантов, например, кофейной кислоты [93].

Сырые масла содержат переходные металлы, такие как Fe и Cu, чаще находящиеся в виде хелатов, а не в свободном состоянии [14]. Рафинация масел снижает содержание металлов. Пищевые масла, производимые без рафинации, как, например, сырое оливковое масло «Экстра» (Cu – 9,8 ppb, Fe – 0,73 ppm) и подвергнутое тепловой обработке кунжутное масло (Cu – 16 ppb, Fe – 1,16 ppm)

содержали сравнительно высокие количества переходных металлов [225]. Хелаты металлов снижают окисление, прерывая окислительно-восстановительные циклы за счёт образования нерастворимых комплексов металлов или обеспечивая стерические затруднения между металлом и компонентами пищевого продукта или их промежуточными продуктами окисления [226]. ЭДТА или лимонная кислота – наиболее известные хелатные реагенты для пищевой индустрии. Большинство из них растворимо в воде, но лимонная кислота способна растворяться в масле с некоторыми ограничениями и может использоваться для образования хелатов с металлами в масляной системе. Фосфолипиды также образуют комплексы с металлами [98]. Флавоноиды могут связывать ионы металлов [195], их активность тесно связана со структурными особенностями: 3',4'-дигидрокси-группы в кольце В, 4-карбонильная и 3-гидроксильная группы в кольце С вместе с 5-гидрокси-группой в кольце А [227,228]. Лигнаны, полифенолы, аскорбиновая кислота и аминокислоты (карнозин и гистидин) также могут образовывать хелатные комплексы с металлами [14].

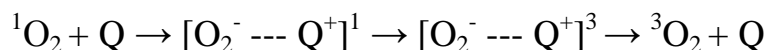
1.5.3. Гашение синглетного кислорода

Энергия синглетного кислорода превышает на 93,6 кДж энергию молекулярного кислорода в основном триплетном состоянии [4,5]. Синглетный кислород реагирует с липидами с большей скоростью, чем триплетный. Токоферолы, каротиноиды, куркумин, фенольные соединения, ураты и аскорбаты активно реагируют с синглетным кислородом [15,229,230]. Процесс гашения синглетного кислорода имеет физическую и химическую природу. Физическое гашение приводит к дезактивации синглетного кислорода до основного триплетного состояния путём переноса энергии или заряда [231]. Это не связано ни с потреблением кислорода, ни с образованием продукта. Синглетный кислород гасится путём переноса энергии, возникающего тогда, когда энергетический уровень гасителя (Q) близок или ниже энергетического уровня синглетного кислорода:



Каротиноиды с 9 и более сопряжёнными двойными связями являются гасителями синглетного кислорода путём передачи энергии. Активность каротиноидов в этом процессе зависит от числа двойных связей в их молекулах [16,167,168] и заместителей в β -иононовом кольце [232]. β -Каротин и ликопин, имеющие 11 сопряжённых двойных связей более эффективны в качестве гасителей синглетного кислорода, чем лютеин с 10 сопряжёнными двойными связями [233]. Присутствие оксо- и сопряжённых кето-групп или циклопентанового кольца в молекуле повышают её способность к реакции с синглетным кислородом [232], но β -иононовое кольцо, замещённое гидрокси-, эпокси- или метокси-группами, менее эффективно [233]. Константы скорости реакции гашения синглетного кислорода кантаксантином, β -апо-8'-каротиналем, β -каротином со всеми связями в *транс*-конфигурации и этил- β -апо-8'-каротинатом составляют $1,45 \cdot 10^{10}$, $1,38 \cdot 10^{10}$, $1,25 \cdot 10^{10}$ и $1,20 \cdot 10^{10}$ М/сек соответственно [231].

Когда гаситель имеет высокий потенциал восстановления и низкую триплетную энергию, то он гасит синглетный кислород по механизму переноса заряда. К этому типу гасителей относятся амины, фенолы (включая токоферол), сульфиды, йодиды, азиды, все из которых имеют много электронов [231]. Гаситель отдаёт электрон синглетному кислороду, образуя в синглетном состоянии комплекс переноса заряда с последующей трансформацией до триплетного состояния путём внутрисистемной перегруппировки. И, наконец, комплекс переноса заряда в триплетном состоянии диссоциирует с образованием триплетного кислорода и гасителя:



Гашение синглетного кислорода при химической реакции протекает с окислением гасителя и образованием продуктов его окисления или его разрушением. β -Каротин, токоферолы, аскорбиновая кислота, аминокислоты (гистидин, триптофан, цистеин и метионин), пептиды и фенольные соединения окисляются синглетным кислородом, становясь его химическими гасителями [8,32,234]. β -Каротин реагирует с синглетным кислородом со скоростью

$5,0 \cdot 10^9$ /M/сек [235], давая 5,8-эндопероксиды β -каротина [236]. При реакции аскорбиновой кислоты с синглетным кислородом образуется нестабильная гидроперекись аскорбиновой кислоты (рис.1.24). Токоферол реагирует с синглетным кислородом необратимо, образуя гидропероксидиенон токоферола, токоферилхинон и эпоксид хинона [14]. Скорость реакции токоферола с синглетным кислородом разная для его изомеров: α -токоферол реагирует с самой высокой скоростью – $2,1 \cdot 10^8$ /M/сек, β -токоферол – $1,5 \cdot 10^8$ /M/сек, γ -токоферол – $1,4 \cdot 10^8$ /M/сек и δ -токоферол – $5,9 \cdot 10^7$ /M/сек [143].

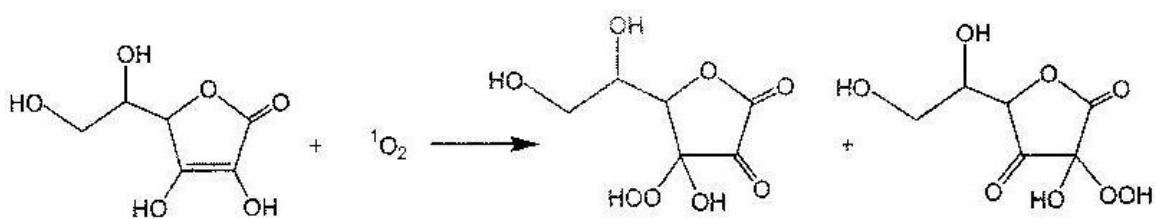


Рис.1.24. Реакция аскорбиновой кислоты с синглетным кислородом.

1.5.4. Инактивация фотосенсибилизаторов

Пищевые продукты и масла часто содержат сенсибилизаторы, такие как хлорофиллы, рибофлавин [58,103], которые активируются светом. Фотоактивированный сенсибилизатор передаёт энергию триплетному атмосферному кислороду, в результате чего образуется синглетный кислород, или передача электронов триплетному кислороду может привести к образованию супероксидного анион-радикала. Эти активные формы кислорода реагируют с компонентами пищи с образованием свободных радикалов [141]. Каротиноиды, имеющие менее 9 сопряжённых связей предпочтительнее участвуют в реакции инактивации фотосенсибилизаторов, а каротиноиды с 9 и более двойными связями – в реакции гашения синглетного кислорода [233]. Для осуществления непосредственного гашения каротиноидом хлорофилла в триплетном состоянии расстояния должны быть менее эффективных вандерваальсовых радиусов (0,36 нм), которые бы обеспечивали перекрывание электронных орбиталей этих двух пигментов [237].

1.5.5. Инактивация липоксигеназы

Липоксигеназа – каталитический фермент окисления липидов инактивируется при тепловой обработке в присутствии воды. Обработка острым паром измельчённых семян при 100°C в течение 2 минут или при 116 °C в течение 1 минуты при давлении 44,5 Па снижала активность липоксигеназы на 80-100% со снижением перекисного числа, что повышало сенсорные качества сырого соевого масла [49].

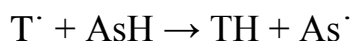
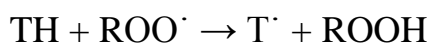
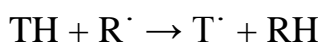
1.6. Взаимодействие антиоксидантов при окислении

Взаимодействие между антиоксидантами может иметь характер синергизма, антагонизма или просто суммируется. Синергизм – это явление, при котором суммарное антиокислительное влияние присутствующих в среде соединений выше суммы влияния индивидуальных антиоксидантов. Типичным примером является синергизм между α -токоферолом и аскорбиновой кислотой при окислении [218] и фотоокислении липидов [238]. Антагонизм наблюдается тогда, когда суммарное влияние соединений ниже влияния суммы индивидуальных антиоксидантов. Аддитивное взаимодействие означает, что суммарное антиокислительное влияние соединений равно суммарной активности индивидуальных антиоксидантов. Полифенольные соединения, такие как эпигаллокатехингаллат, кверцетин, эпикатехингаллат, эпикатехин и цианидин проявляют аддитивное влияние на антирадикальную активность с аскорбиновой кислотой или α -токоферолом [239].

1.6.1. Синергизм

Синергизм между антиоксидантами может быть обусловлен разными механизмами: комбинация 2 или более разных инактиваторов свободных радикалов, в которой один антиоксидант регенерируется другим; один антиоксидант окисляется, предохраняя другой, и комбинация 2 или более антиоксидантов с разными механизмами антиоксидантной активности [14]. Регенерация более эффективного инактиватора свободных радикалов (первичный

антиоксидант) менее активным (коантиоксидант, синергист) происходит тогда, когда инактиватор свободных радикалов имеет более высокий потенциал восстановления, чем другой. Первый инактиватор свободных радикалов действует как первичный антиоксидант. Регенерация первичного антиоксиданта способствует большему повышению суммарного влияния антиоксидантов, чем активность простой суммы индивидуальных антиоксидантов [14]. Система антиоксидантов аскорбиновая кислота-токоферол может быть примером, в котором токоферол ($E^{\circ}=500$ мВ) является первичным антиоксидантом, а аскорбиновая кислота ($E^{\circ}=330$ мВ) синергистом [218]. Токоферол (ТН) действует как антиоксидант, отдавая водород алкилу (R^{\cdot}) или пероксильной группе алкила (ROO^{\cdot}) в пищевом продукте и становится радикалом токоферола (T^{\cdot}), который не обладает антиокислительной активностью. Аскорбиновая кислота (AsH) отдаёт водород радикалу токоферола, регенерируя его, и становится семигидроаскорбиновым радикалом (As^{\cdot}), а затем дегидроаскорбиновой кислотой (DHAs) [114]:



Другим более сложным примером синергизма является взаимодействие между токоферолом и каротиноидами, когда каротиноид регенерируется токоферолом, а токоферол – каротиноидом [240,241]. Но регенерация каротиноида токоферолом более предпочтительна [242,243] частично из-за более высокого потенциала восстановления катиона каротиноидного радикала (от 700 до 1000 мВ) [209-212], чем потенциал восстановления радикала токоферола (500 мВ). β -Каротин (0,75 М) быстро исчезал в самом начале окисления олеиновой кислоты и затем постепенно расходовался в течение 100 ч при отсутствии токоферола, но в присутствии α -токоферола в количестве $3,8 \cdot 10^{-3}$ М время увеличивалось от 100 до 1500 ч [128]. α -Токоферол регенерировал каротиноид путём восстановления катиона каротиноидного радикала [216,241,244]. Однако,

Henry с сотр. [245] показали, что не было совместного взаимодействия между α -токоферолом и β -каротином в задержке начала окисления сафлорового масла при 75°C.

Два антиоксиданта с большой разницей в энергиях диссоциации связей проявляют антиокислительное синергетическое действие [14]. Регенерация антиоксиданта протекает быстро, когда синергист имеет более высокую энергию диссоциации связи, чем первичный антиоксидант [246]. Первичный антиоксидант может быть также регенерирован, когда константа скорости его регенерации по крайней мере равна 10^3 /М/сек, и константы скорости реакции пероксильного радикала алкила с радикалом антиоксиданта близки [247,248]. Регенерация антиоксиданта может сопровождаться переносом электрона от синергиста к первичному антиоксиданту [200].

Антиокислительный синергетический эффект может быть достигнут путём защитного действия одного антиоксиданта за счёт его активного окисления [14]. Менее эффективный захват этим антиоксидантом алкильного или пероксильного радикала в пище происходит в результате защиты более эффективного антиоксиданта от окисления. Или радикал антиоксиданта, образовавшийся при окислении менее эффективного антиоксиданта, конкурирует с более эффективным антиоксидантом в захвате алкилпероксильного радикала для снижения окисления более эффективного антиоксиданта. Взаимодействие между токоферолом и каротиноидами частично протекает по этому механизму [249].

Когда в системе присутствуют 2 или более антиоксиданта с разными механизмами их действия, то в защите от окисления может проявиться синергизм [14]. Комбинация образования хелатов металлов и инактивации свободных радикалов является хорошим примером. Они проявляют синергизм в ингибировании окисления компонентов пищи, главным образом, вследствие умеренного влияния хелатов на инактиваторы свободных радикалов. Хелаты металлов, такие как фосфолипиды, ингибируют катализируемое металлами окисление [98], обуславливая низкий выход радикалов, которые должны быть восстановлены антиоксидантами, действующими в качестве инактиваторов

свободных радикалов. Хелаты металлов действуют, главным образом, на начальных стадиях окисления липидов, а ингибиторы свободных радикалов – на стадии развития окисления [185]. Фосфатидилинозитол действует как синергист с токоферолами в процессе снижения окисления липидов в основном за счёт образования неактивных комплексов с металлами-прооксидантами [144]. Кверцетин и α -токоферол проявляли синергизм в уменьшении окисления лярда по механизму, в котором α -токоферол действовал в качестве инактиватора свободных радикалов, а кверцетин – как хелатор металлов [227].

Азотсодержащие группы фосфатидилэтаноламина и фосфатидилхолина или восстановленные сахара фосфатидилинозитола отдают водород или электрон токоферолам и задерживают окисление токоферолов до токоферилхинонов [102]. Сезамол и сезаминол проявили синергетическую антиокислительную активность с γ -токоферолом при самоокислении подсолнечного масла [160].

Комбинация из 11 ppm β -каротина, 30 ppm лимонной кислоты, 3-4 ppm Tinuvin P и 150-200 ppm *трет*-бутилгидрохинона снижала скорость окисления соевого масла при его хранении при 25°C на свету в течение 6 месяцев [250].

Синергизм между антиоксидантами зависит от концентрации гидропероксидов. Окисление оливкового масла было ниже при совместном применении α -токоферола и фенольных соединений, чем при их отдельном использовании [65], но α -токоферол проявил обратное действие на антиокисление оливкового масла фенольными соединениями – тирозолом или олеуропеином, в период низкого образования гидропероксидов, например, ниже 20 мэкв [138].

1.6.2. Антагонизм

Антагонизм наблюдается между α -токоферолом и розмариновой или кофейной кислотой [13,251], между катехином и кофейной кислотой и между кофейной кислотой и кверцетином [251]. Экстракты растений, богатые полифенолами, проявили сильный антагонизм с α -токоферолом в лярде [252] или подсолнечном масле [253].

Антагонизм между антиоксидантами при окислении компонентов пищи может возникать при регенерации менее эффективных антиоксидантов более

эффективными [251], окислении более эффективных антиоксидантов радикалами менее эффективных антиоксидантов, конкуренции между образованием продуктов присоединения к радикалам антиоксиданта и регенерацией антиоксиданта [215,241] и изменении микроокружения одного антиоксиданта другими антиоксидантами. Антагонизм антиоксидантов при окислении в пище до сих пор детально не описан.

1.7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пищевые масла подвергаются в процессе получения и хранения самоокислению и фотосенсибилизированному окислению. Окисление пищевых масел обуславливает образование соединений, ухудшающих вкус масел и снижение их качества. Свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, металлы, хлорофиллы, каротиноиды, токоферолы, фосфолипиды, температура, свет, кислород, способ получения и состав жирных кислот влияют на окислительную стабильность пищевых масел. Для снижения окисления масел в процессе получения и хранения рекомендуется снижать температуру, исключать воздействие света и воздуха, удалять металлы и окисленные соединения, использовать соответствующие концентрации антиоксидантов [185,254].

Из обзора очевидно, как много факторов могут влиять на окислительную стабильность масел, причем выявить индивидуальный вклад каждого из них зачастую представляется трудной задачей. Несмотря на наличие обширного литературного материала по теме окисления масел, остаются неизученными многие вопросы, в частности, недостаточно данных по кинетическим исследованиям, по температурной зависимости скорости окисления масел, данных о влиянии добавок натуральных веществ на окислительную стабильность масел, об их антирадикальных и антиоксидантных свойствах. Требуется внимания проблема высокой окисляемости пищевых масел линоленовой группы. Одним из перспективных методов создания безопасных пищевых масел является конструирование их оксистабильных композиций. Этим вопросам и посвящена настоящая работа.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Кинетика окисления растительных масел при комнатной температуре.

Реальные растительные масла, как всякий натуральный продукт представляют сложную смесь веществ, относящихся к различным классам. В процессе их окисления протекает множество последовательно-параллельных реакций, в которые вовлекаются как макро-, так и микрокомпоненты. В данной работе кинетика окисления каждого вида масел по изучаемым показателям характеризовалась следующими величинами:

1. Средняя скорость окисления за период хранения ($V_{\text{ср}}$) по изучаемому показателю, рассчитанная по формуле:

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_{\text{кон.}} - C_{\text{нач.}}}{t_{\text{эксп.}}},$$

где: $C_{\text{нач.}}$ – значение показателя в образце, поступающем на окисление;

$C_{\text{кон.}}$ – значение показателя в конце эксперимента;

$t_{\text{эксп.}}$ – продолжительность эксперимента, час.

2. Изменение скорости окисления по изучаемым показателям окисленности в ходе эксперимента. Для этого в каждой точке были рассчитаны истинные скорости изменения показателя ($V_{\text{ист.}}$) по изменению их значений между 2-мя соседними точками, отнесенными к единице времени.

$$V_{\text{ист.}} = \frac{C_{n1} - C_{n2}}{t}$$

где: C_{n1} – значение показателя в точке отбора;

C_{n2} – значение показателя в предыдущей точке отбора;

t – промежуток времени между отборами в точках n_1 и n_2 , час.

Изучение окисления липидов проводили на 3-х видах нерафинированных растительных масел: льняном, подсолнечном традиционном и подсолнечном высокоолеиновом, относящимся соответственно к маслам линоленовой, линолевой и олеиновой группы, жирнокислотный состав которых приведен в табл. 2.1.

Жирнокислотный состав исследуемых образцов масел

Жирные кислоты		Жирнокислотный состав, % к сумме жирных кислот		
		льняное	подсолнечное традиционное	подсолнечное высокоолеи- новое
Пальмитиновая	C _{16:0}	5,0	6,1	3,6
Пальмитолеиновая	C _{16:1}	-	-	0,1
Стеариновая	C _{18:0}	3,0	3,9	3,1
Олеиновая	C _{18:1}	17,3	25,6	89,1
Линолевая	C _{18:2}	24,4	63,0	2,5
Линоленовая	C _{18:3}	49,8	-	-
Арахидиновая	C _{20:0}	0,1	0,4	0,3
Гадолеиновая	C _{20:1}	0,2	0,3	0,2
Бегеновая	C _{22:0}	0,2	0,7	1,1

За время эксперимента при комнатной температуре П.ч. льняного масла увеличилось с 1,9 до 240 (в 126,3 раз), подсолнечного традиционного – с 6,9 до 184 (в 26,7 раз), подсолнечного высокоолеинового – с 1,0 до 5,3 ммоль акт.О/кг (в 5,3 раз). Средние скорости роста П.ч. за то же время составляли 0,054, 0,043 и 0,001 ммоль акт.О/кг·час соответственно. Перекисное число подсолнечного традиционного масла монотонно увеличивалось в ходе хранения. На графике роста П.ч. льняного масла выражен индукционный период равный 4 неделям. График П.ч. подсолнечного высокоолеинового масла шел параллельно оси абсцисс, т.к. его значение практически не изменялось за время опыта (рис. 2.1).

На начальном этапе окисления скорость возрастания и значения П.ч. подсолнечного традиционного масла было выше, чем П.ч. льняного масла (рис.2.1, 2.2). По окончании индукционного периода скорость накопления перекисей в льняном масле резко возросла и через 6 недель хранения превысила

скорость накопления перекисей в подсолнечном традиционном масле. В точке, соответствующей 11 неделям окисления масел, значения П.ч. этих двух масел сравнялись, после чего П.ч. льняного масла было выше до конца эксперимента (рис. 2.1).

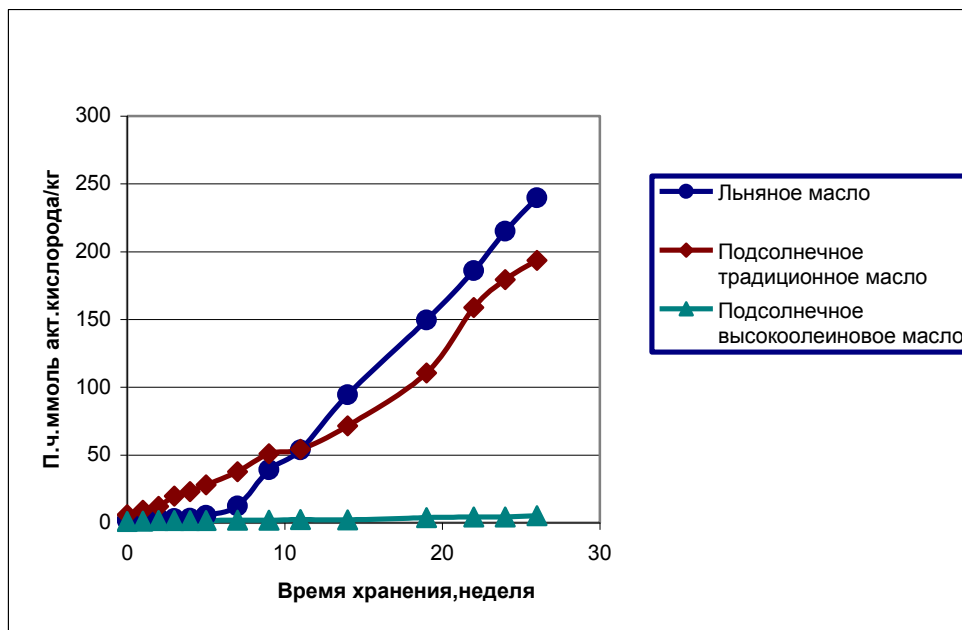


Рис.2.1. Изменение П.ч. при хранении масел при комнатной температуре.

Как следует из рис. 2.2, скорость накопления перекисей была неравномерной во времени и в ходе хранения проходила ряд максимумов и минимумов, указывающих на интенсивность образования и распадов гидропероксидов. Наличие пика в начале окисления рассматривается как свидетельство свободно-радикальной природы самоокисления масел. В подсолнечном высокоолеиновом масле аналогичные пики не были отмечены, возможно, по той причине, что на фоне малых значений П.ч. амплитуда колебаний показателя не выходила за пределы ошибки его определения.

Анализ кинетики окисления масел по показателю П.ч. показал, что к концу эксперимента соотношение средних скоростей накопления перекисных соединений в льняном, подсолнечном традиционном и подсолнечном высокоолеиновом маслах составило 54:43:1, то есть было пропорционально степени их ненасыщенности.

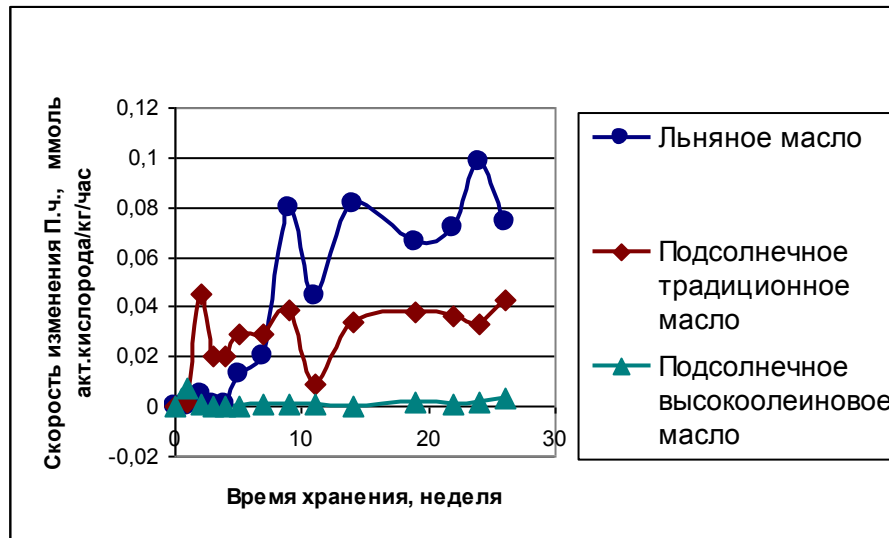


Рис. 2.2. Скорость изменения П.ч. при хранении масел при комнатной температуре.

Являясь нестабильными первичными продуктами окисления липидов, перекиси легко распадаются с образованием новых радикальных соединений и/или стабильных вторичных продуктов окисления. Из многочисленных образующихся при окислении кислородсодержащих веществ в данной работе проведено определение соединений, содержащих альдегидную и/или кетонную группу, характеризуемых анизидиновым числом (А.ч.).

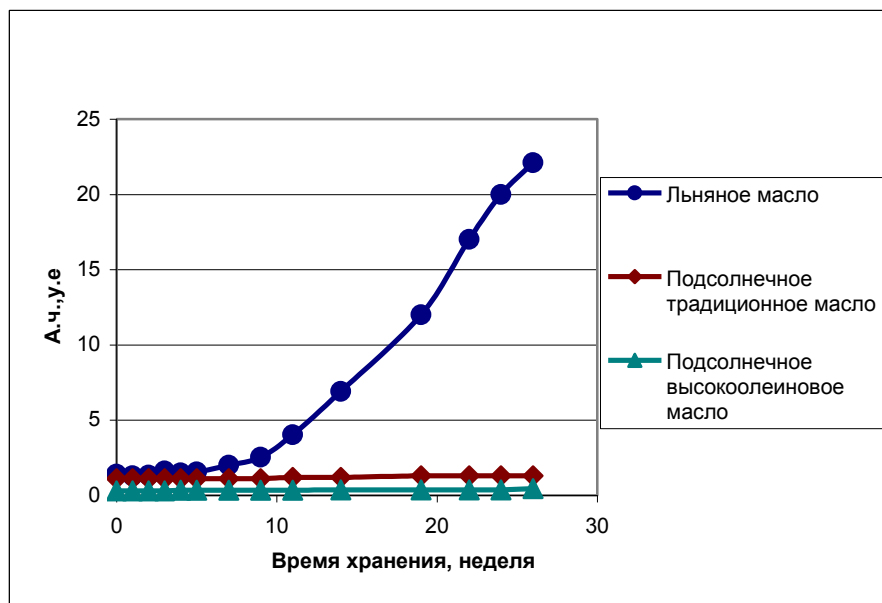


Рис. 2.3. Изменение А.ч. при хранении масел при комнатной температуре.

Кинетика окисления по А.ч., графически представленная на рис. 2.3, показывает, что окисление масел по этому показателю подчиняется иным закономерностям, чем по показателю П.ч. Значения А.ч. подсолнечного традиционного и подсолнечного высокоолеинового масел практически не изменились за время хранения в условиях эксперимента. В льняном масле А.ч. увеличилось с 1,4 у.е. до 22,1 у.е. Кинетика окисления льняного масла по показателю А.ч. и П.ч. характеризовалась индукционными периодами продолжительностью 4 недели.

Реакции образования альдегидов и кетонов в подсолнечных маслах, традиционном и высокоолеиновом, проходили со средней скоростью 0,0001 у.е./час, а в льняном масле – 0,005 у.е./час, т.е. в 50 раз быстрее.

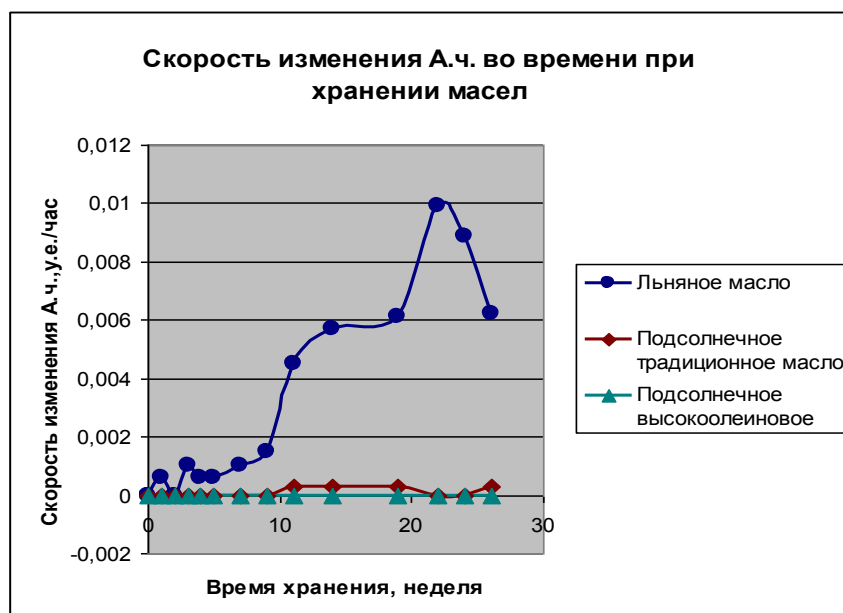


Рис. 2.4. Скорость изменения А.ч. при хранении масел при комнатной температуре.

В проведенных экспериментах величина *totox* увеличилась в льняном масле с 5 до 501, в подсолнечном традиционном – с 5 до 386, подсолнечном высокоолеиновом – с 2 до 11.

Показатель «полярные вещества» (П.в.) полнее характеризует степень окисленности масел, т.к. соответствует суммарному содержанию первичных и вторичных продуктов окисления.

В условиях эксперимента концентрация П.в. увеличилась в льняном масле с 5,8 % до 19,8 %, в подсолнечном традиционном – с 3,6 до 14,6 %, в подсолнечном высокоолеиновом – с 1,8 до 5,5 % при средних скоростях их образования в маслах 0,0032 г/100 г·час; 0,0025 г/100 г·час и 0,0008 г/100 г·час соответственно.

На кинетических кривых окисления по этому показателю (рис. 2.5) отмечено наличие индукционного периода во всех исследованных маслах: подсолнечного высокоолеинового масла – 14 недель, подсолнечного традиционного – 7 недель, льняного – 6 недель.

Таким образом, продолжительность индукционного периода этого показателя обратно пропорциональна степени ненасыщенности масел.

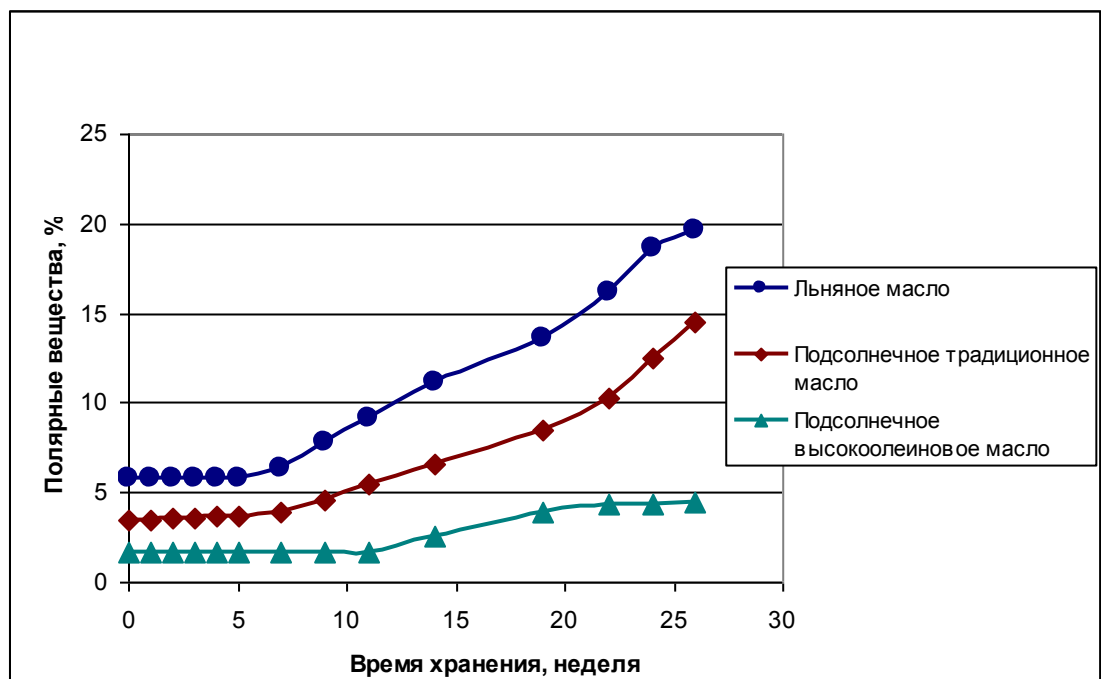


Рис. 2.5. Изменение концентрации полярных веществ при хранении масел при комнатной температуре.

Средние скорости изменения показателей окисленности при автоокислении приведены в табл. 2.2.

Концентрация диеновых и триеновых сопряженных соединений выросла за время эксперимента в льняном масле – с 0,25 до 1,63 л/100 г·см, подсолнечном традиционном – с 0,37 до 1,3 л/100 г·см, подсолнечном высокоолеиновом – с 0,14

до 0,20 л/100 г·см. Концентрация триенов изменялась – от 0,08 до 0,37 л/100 г·см, от 0,06 до 0,11 л/100 г·см и от 0,03 до 0,06 л/100 г·см в тех же маслах.

Таблица 2.2.

Средние скорости ($V_{cp.}$) изменения показателей окисленности

Наименование показателей	$V_{cp.}$		
	Льняное	Подсолнечное традиционное	Подсолнечное высокоолеиновое
1. Перекисное число, ммоль акт. О/кг·час	0,054	0,043	0,001
2. Анизидиновое число, у.е./час	0,005	0,0001	0,0001
3. Полярные вещества, г/100 г·час	0,003	0,002	<0,001
4. Totox, час ⁻¹	0,113	0,086	0,002
5. Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см·час			
диены	0,00080	0,00047	0,000012
триены	0,00007	0,000014	0,000006
6. Токоферолы, мг/100г·час	0,016	0,011	0,004

Приведенные результаты показывают, что окисление растительных масел при комнатной температуре сопровождается переходом двойных связей в сопряженное состояние со скоростью, пропорциональной степени ненасыщенности масел (рис.2.6, рис.2.7).

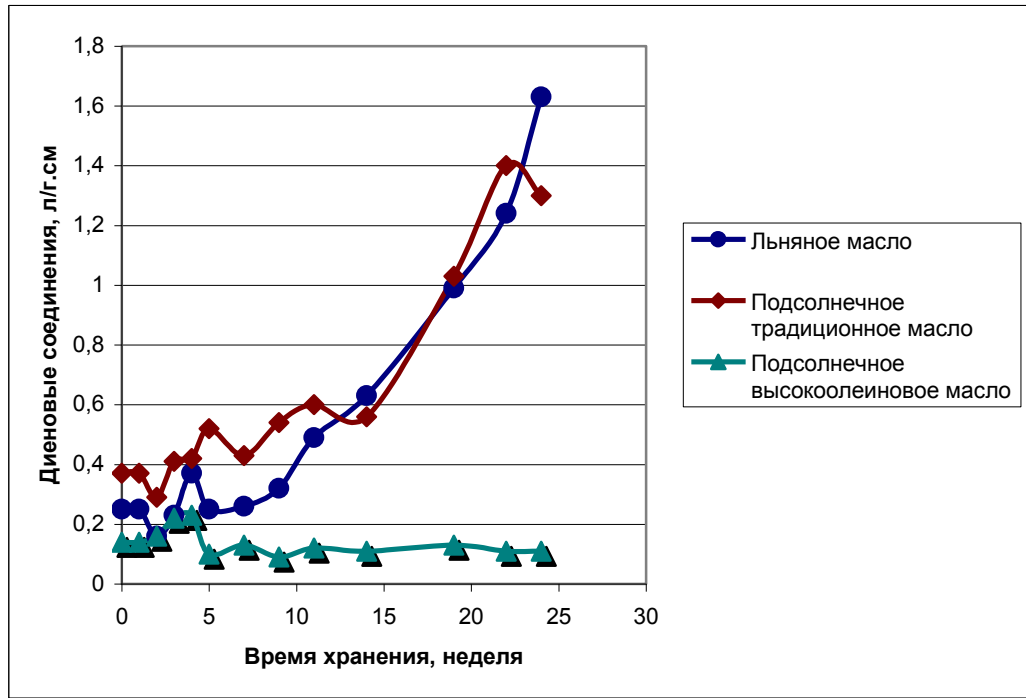


Рис. 2.6. Изменение концентрации диеновых соединений при хранении масел при комнатной температуре.



Рис. 2.7. Изменение концентрации триеновых соединений при хранении масел при комнатной температуре.

Известно, что в присутствии фенольных антиоксидантов гидроперекиси жирных кислот разрушаются с меньшей скоростью, чем в их отсутствии.

Антиокислительная активность токоферолов определяется их функцией доноров водорода. Эта функция реализуется α -токоферолом легче по сравнению с другими гомологами, и он более активен как антиоксидант и стабилизатор гидроперекисей. Из этого следует, что стабилизирующее действие токоферолов подсолнечных масел будет сильнее, чем токоферолов льняного масла. То есть, можно предположить, что в подсолнечных маслах вследствие более высокого содержания α -токоферола процесс окисления в значительной степени направлен на накопление перекисей и повышение П.ч. В льняном масле, где содержание α -токоферола примерно втрое меньше, чем в подсолнечном, образующиеся перекиси менее стабильны, соответственно имеют меньшее время жизни и быстрее распадаются с образованием вторичных продуктов окисления и повышения А.ч. Данная гипотеза подтверждается приведёнными результатами исследования кинетики окисления масел по показателям П.ч., А.ч., содержанию полярных веществ.

Содержание и состав токоферолов в исходных образцах приведен в табл. 2.3, изменение концентрации токоферолов и его скорости при хранении масел при комнатной температуре представлены на рис.2.8, 2.9.

Таблица 2.3.

Содержание и состав токоферолов

Образец масла	Суммарное содержание, мг/100 г	Состав, мг/100 г		
		α -токоферол	γ -токоферол	δ -токоферол
Льняное	83	30	28	25
Подсолнечное традиционное	97	89	8	сл.
Подсолнечное высокоолеиновое	86	80	6	сл.

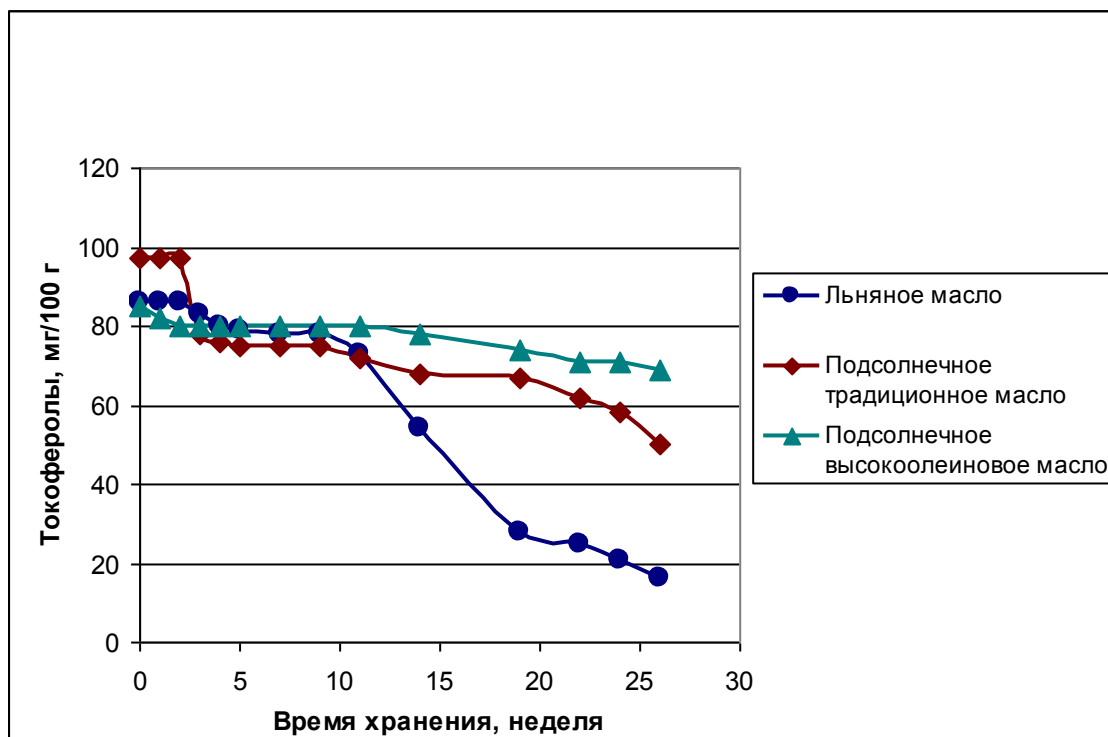


Рис. 2.8. Изменение концентрации токоферолов при хранении масел при комнатной температуре.

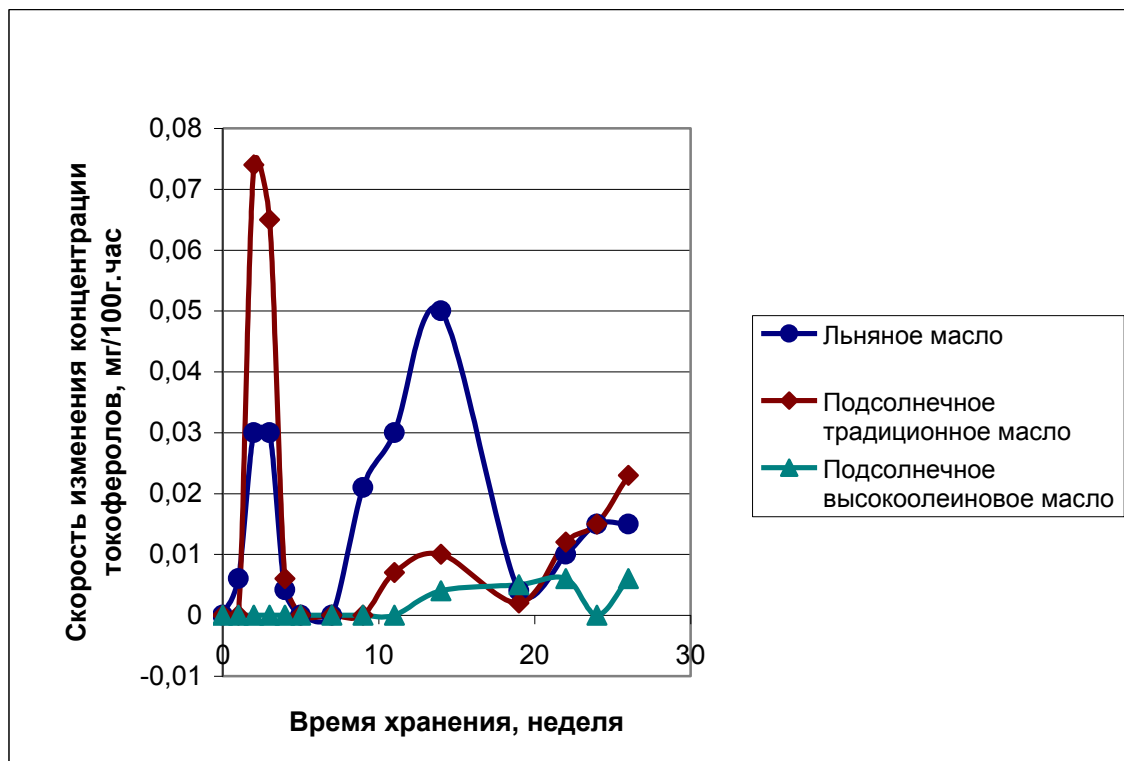


Рис. 2.9. Скорость изменения концентрации токоферолов при хранении масел при комнатной температуре.

Показано, что ингибирующее влияние токоферолов находится в зависимости как от жирнокислотного состава масел, так и от изомерного состава токоферолов. При близких исходных значениях суммарного содержания токоферолов α -токоферол как стабилизатор гидроперекисей более эффективен, чем другие гомологи, при автоокислении.

Таким образом, высокоолеиновое подсолнечное масло было наиболее стабильным по всем параметрам окисления среди изученных масел. Окисление традиционного высоколинолевого подсолнечного масла характеризовалось преимущественным накоплением первичных продуктов окисления – гидроперекисей. Окисление высоколинолевого льняного масла отличалось высокой скоростью реакций как инициирования, так и образования стабильных вторичных продуктов окисления, характеризующихся А. ч.

В настоящем исследовании автоокисления растительных масел соотношение средних скоростей роста П.ч. в льняном, подсолнечном традиционном и подсолнечном высокоолеиновом маслах составило 54:43:1, а скорости роста А.ч. соотносились как 50:1:1.

В соответствии с приведёнными предпосылками рекомендуется ввести А.ч. в качестве нормативного показателя для пищевого высоколинолевого льняного масла, а также учитывать его при разработке экспресс-методов определения его сроков годности.

Сроки годности пищевых продуктов определяются предельными значениями химических показателей, регламентируемых нормативной документацией и потребительскими свойствами, в том числе запахом и вкусом. В настоящее время единственным нормируемым показателем окисленности пищевых растительных масел, от которого зависит срок их годности, является перекисное число, характеризующее концентрацию первичных продуктов окисления.

Появление неприятных запаха и привкуса делает масло непригодным к употреблению в пищу. Пороки запаха и вкуса связаны, как правило, с накоплением вторичных продуктов окисления, содержание которых не

регламентируется. Вторичные продукты окисления снижают пищевую ценность растительных масел за счёт негативного влияния на формирование запаха и вкуса при хранении масел; наличия компонентов, обладающих вредным воздействием на организмы человека и животных.

Известно, что некоторые вторичные продукты окисления, например, α - β -ненасыщенные альдегиды, обладают канцерогенными свойствами и рассматриваются, наряду с другими токсическими веществами, как потенциальная причина многих заболеваний.

Таким образом, для характеристики устойчивости масел к окислению важное значение имеет не только скорость накопления гидроперекисей, но и скорость их распада, приводящего к накоплению вторичных продуктов окисления, частично определяемых А.ч. В настоящее время А.ч., как характеристика конечных продуктов окисления, учитывается только в подсолнечном масле при установлении сортности.

Полученные результаты показали, что автоокисление растительных масел подчиняется различным закономерностям в зависимости от их биохимического состава. Высокоолеиновое подсолнечное масло было наиболее стабильным по всем параметрам окисления среди изученных масел. Окисление традиционного высоколинолевого подсолнечного масла характеризовалось преимущественным накоплением первичных продуктов окисления – гидроперекисей. Окисление высоколиноленового льняного масла отличалось высокой скоростью реакций как инициирования, так и образования стабильных вторичных продуктов окисления.

Таким образом, выявлена особенность динамики окисления льняного масла по сравнению с подсолнечным традиционным и высокоолеиновым маслами, заключающаяся в опережающем росте показателя «анизидиновое число». Это обуславливает необходимость ужесточения требований к качеству пищевого льняного масла путём введения А.ч. или коммутированного с ним показателя *totox* в качестве норматива.

Учитывая высокую окисляемость льняного масла, целесообразно рекомендовать его капсулирование или применение инертных газов в процессе

производства для уменьшения контакта с кислородом воздуха, а также конструирование оксистабильных смесей льняного масла с другими растительными маслами.

Подсолнечное высокоолеиновое масло, благодаря его превосходной оксистабильности, является не только ценным продуктом питания. Согласно литературным данным о его хорошей проницаемости, впитываемости в кожу и увлажняющих свойствах, целесообразно применение высокоолеинового масла в производстве различных косметических средств.

2.2. Термическое окисление и температурная зависимость скорости окисления растительных масел

Температура является важным параметром окисления растительных масел. Изучение температурной зависимости скорости окисления проводили по результатам кинетики окисления льняного, подсолнечного традиционного и подсолнечного высокоолеинового масел, относящихся соответственно к маслам линоленовой, линолевой и олеиновой групп, при температурах 60, 80 и 120°C, в темноте и при свободном доступе кислорода воздуха.

В ходе окисления проводили мониторинг показателей окисленности масел: перекисного числа (П.ч.), анизидинового числа (А.ч.), соединений с сопряженными двойными связями (диенов и триенов), концентрации полярных веществ, токоферолов.

Полученные результаты изучения термического окисления масел приведены в таблицах 2.4-2.6.

Кинетика окисления каждого вида масла по изучаемым показателям также характеризовалась средней скоростью (V_{cp}) их изменения за время эксперимента.

По результатам экспериментов построены графики температурной зависимости скорости изменения П.ч., А.ч., концентрации токоферолов, полярных веществ.

Физическая сущность температурной зависимости скорости химических реакций может быть понята с позиции теории соударений. Скорость реакции связана с энергией ее активации. Поскольку окисление масел проводилось в темноте, единственным источником энергии активации реакций в экспериментах был нагрев. Определение энергетических параметров возможно только для простых реакций. Так как окисление растительных масел представляет сложный многостадийный процесс, в котором одновременно протекает множество реакций, различающихся по скорости, направленности и последовательности, установление температурной зависимости проводилось эмпирически по результатам длительных экспериментов.

Кинетика окисления масел при 60°C

ОБРАЗЕЦ/ ПОКАЗАТЕЛЬ	Время прогрева масел, час									
	0	23	34	52	62	71	84	99	108	118
ЛЬНЯНОЕ										
П.ч., мэkv.	1,6	3,1	4,0	11,8	21,8	24,8	26,8	33,3	35,8	44,9
А.ч., у.е.	1,3	1,6	2,0	2,3	3,4	4,3	6,5	8,1	8,3	10,7
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см										
диены	0,24	0,24	0,29	0,32	0,40	0,40	0,50	0,52	0,56	0,57
триены	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10
Токоферолы, мг/100 г	86	81	78	75	73	70	64	51	42	33
Полярные вещества, %	5,8	6,9	7,8	8,7	9,6	10,9	11,8	12,3	13,1	14,7
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ТРАДИЦИОННОЕ										
П.ч., мэkv.	6,0	19,5	21,4	26,3	30,1	34,6	38,8	46,6	50,6	55,0
А.ч., у.е.	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см										
диены	0,37	0,41	0,41	0,50	0,50	0,58	0,68	0,68	0,71	0,75
триены	0,02	0,02	0,2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Токоферолы, мг/100 г	98	98	92	89	88	85	83	77	69	63
Полярные вещества, %	3,6	3,6	3,6	4,0	4,1	4,5	4,6	5,0	5,1	5,2
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ВЫСОКООЛЕИНО- ВОЕ										
П.ч., мэkv.	1,2	1,4	1,9	1,9	2,3	2,3	2,3	2,3	3,8	3,8
А.ч., у.е.	0,03	0,08	0,09	0,12	0,31	0,31	0,33	0,33	0,33	-
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см										
диены	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
триены	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Токоферолы, мг/100 г	85	82	80	77	75	73	71	70	68	64
Полярные в-ва, %	1,8	2,2	3,8	3,8	4,6	5,4	6,6	7,6	7,8	8,3

Кинетика окисления масел при 80°C

ОБРАЗЕЦ/ ПОКАЗАТЕЛЬ	Время прогрева масел, час											
	0	9	18	33	44	54	63	75	85	97	115	
ЛЬНЯНОЕ												
П.ч., мэкв.	1,6	7,0	12,6	19,9	34,3	39,3	44,7	45,4	53,8	65,4	67,8	
А.ч., у.е.	1,3	2,1	4,0	5,8	14,9	17,2	24,2	26,7	28,1	39,1	40,5	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,24	0,27	0,35	0,45	0,46	0,54	0,57	0,67	0,76	0,78	0,82	
триены	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	
Токоферолы, мг/100 г	86	86	83	77	71	66	60	43	40	36	30	
Полярные вещества, %	5,8	6,0	6,3	7,1	8,3	9,2	10,0	10,8	11,9	12,3	14,5	
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ТРАДИЦИОННОЕ												
П.ч., мэкв.	6,0	21,7	25,4	41,7	51,8	55,9	62,5	74,0	75,2	88,7	95,4	
А.ч., у.е.	1,0	1,2	1,2	1,8	2,1	2,4	2,6	3,3	3,3	3,4	5,6	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,37	0,46	0,51	0,70	0,75	0,90	0,95	0,99	1,15	1,35	1,40	
триены	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,10	0,10	0,10	
Токоферолы, мг/100 г	98	98	92	90	85	81	70	66	59	53	47	
Полярные вещества, %	3,6	3,6	3,7	4,5	5,2	5,7	5,7	5,7	6,4	6,8	7,8	
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ВЫСОКООЛЕИНО- ВОЕ												
П.ч., мэкв.	1,2	1,5	2,3	3,1	3,2	3,7	3,8	4,5	4,6	6,0	6,3	
А.ч., у.е.	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,18	
триены	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Токоферолы, мг/100 г	85	85	85	78	76	75	72	70	64	62	57	
Полярные в-ва, %	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,4	2,72	

Кинетика окисления масел при 120°C

ОБРАЗЕЦ/ ПОКАЗАТЕЛЬ	Время прогрева масел, час											
	0	0,5	2	3	4	8	12	18	24	34	46	
ЛЬНЯНОЕ												
П.ч., мэкв.	1,6	1,3	3,9	5,7	5,7	9,4	11,3	15,9	18,4	21,8	23,3	
А.ч., у.е.	1,4	-	-	-	6,4	14,2	-	-	21,1	44,6	79,9	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,24	-	-	-	0,25	0,26	0,34	0,36	0,35	0,45	0,62	
триены	0,08	-	-	-	0,06	0,07	0,07	0,11	0,07	0,12	0,23	
Токоферолы, мг/100 г	86,0	-	-	-	82,0	85,0	68,0	69,0	64,0	70,0	60,0	
Полярные вещества, %	5,8	-	-	-	6,0	6,0	6,3	7,0	7,0	7,6	8,8	
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ТРАДИЦИОННОЕ												
П.ч., мэкв.	6,0	9,6	12,1	14,5	16,6	17,6	25,1	27,3	32,5	42,6	41,0	
А.ч., у.е.	1,1	-	-	-	0,93	2,49	4,50	6,03	7,83	16,7	27,2	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,37	-	-	-	-	0,60	0,55	0,57	-	0,59	0,67	
триены	0,06	-	-	-	0,04	0,06	-	0,05	0,03	0,06	0,13	
Токоферолы, мг/100 г	98,0	-	-	-	96,0	92,0	84,0	91,0	84,0	65,0	65,0	
Полярные вещества, %	3,6	-	-	-	3,8	4,5	4,7	4,9	5,3	5,9	7,2	
ПОДСОЛНЕЧНОЕ ВЫСОКООЛЕИНО- ВОЕ												
П.ч., мэкв.	1,0	1,0	1,8	2,2	3,5	3,9	5,2	7,7	10,1	15,8	19,6	
А.ч., у.е.	0,23	-	-	-	1,0	1,2	1,2	-	1,1	1,5	2,3	
Соединения с сопряженными двойными связями, л/г·см												
диены	0,14	-	-	-	0,17	0,15	0,19	-	0,17	0,17	0,22	
триены	0,03	-	-	-	0,04	0,02	0,02	-	0,02	-	-	
Токоферолы, мг/100 г	80,0	-	-	-	83,0	82,0	76,0	72,0	68,0	71,0	68,0	
Полярные в-ва, %	1,8	-	-	-	1,9	2,0	2,5	2,7	2,7	2,7	3,6	

Влияние температуры на скорость накопления перекисных соединений отражено графически на рис. 2.10. Показано, что скорость накопления гидроперекисей в традиционном подсолнечном масле почти линейно увеличивается в интервале температур 20...80°C. При дальнейшем повышении температуры до 120°C скорость стабилизируется. Скорость изменения П.ч. в льняном масле, как и в подсолнечном традиционном, растет практически линейно при 20...80°C. При повышении температуры от 80 до 120°C в отличие от подсолнечного традиционного масла скорость накопления гидроперекисей заметно снижается.

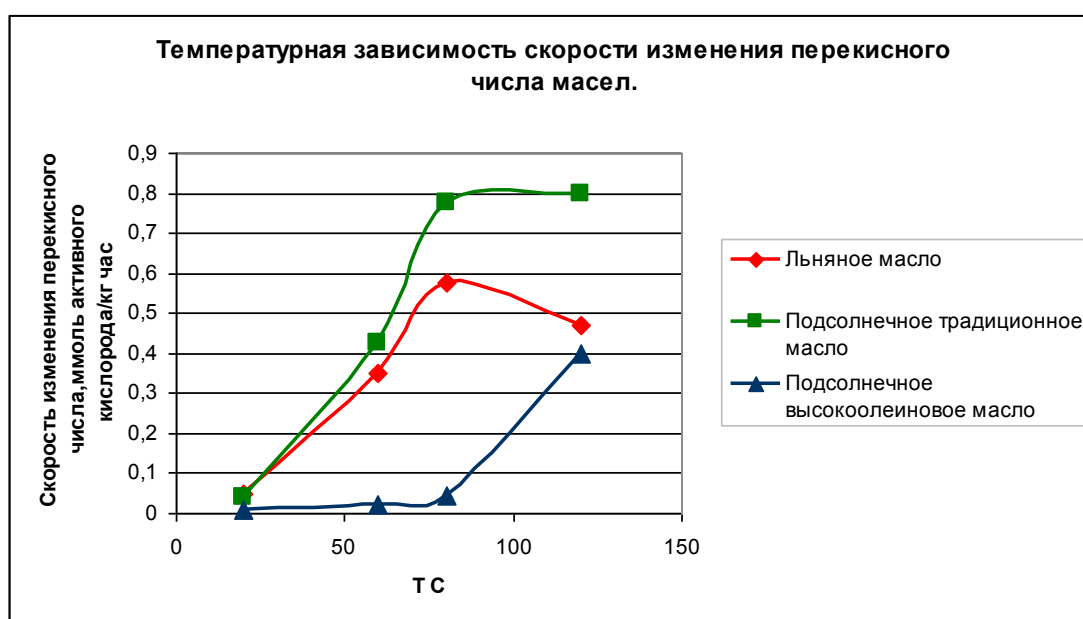


Рис. 2.10. Температурная зависимость скорости изменения перекисного числа масел.

Таким образом, при установлении температурной зависимости скорости изменения П.ч. в подсолнечном традиционном и льняном маслах выявлена критическая температура 80°C, при которой происходит резкое снижение скорости роста данного показателя.

Что касается высокоолеинового масла, то вследствие малой скорости накопления перекисей критическая температура, при которой она стабилизируется, по-видимому выше 120°C, т.е. выходит за рамки условий эксперимента. Высокоолеиновое подсолнечное масло отличалось слабой

температурной зависимостью скорости накопления перекисей в интервале 20...80°C и ее увеличением при повышении температуры от 80 до 120°C.

Полученные данные показали, что ранее отмеченный эффект более высокой скорости роста П.ч. при самоокислении подсолнечного традиционного масла по сравнению с льняным подтвержден также при окислении этих двух масел при более высоких температурах.

Температурная зависимость скорости образования стабильных вторичных продуктов окисления, регистрируемых А.ч. (альдегиды и кетоны), имеет вид, характерный для цепных реакций (рис. 2.11): сначала скорость увеличивается медленно, а при достижении некоторой критической температуры резко возрастает. Критическая температура для льняного масла – 60°C, для подсолнечного традиционного и высокоолеинового – 80°C.

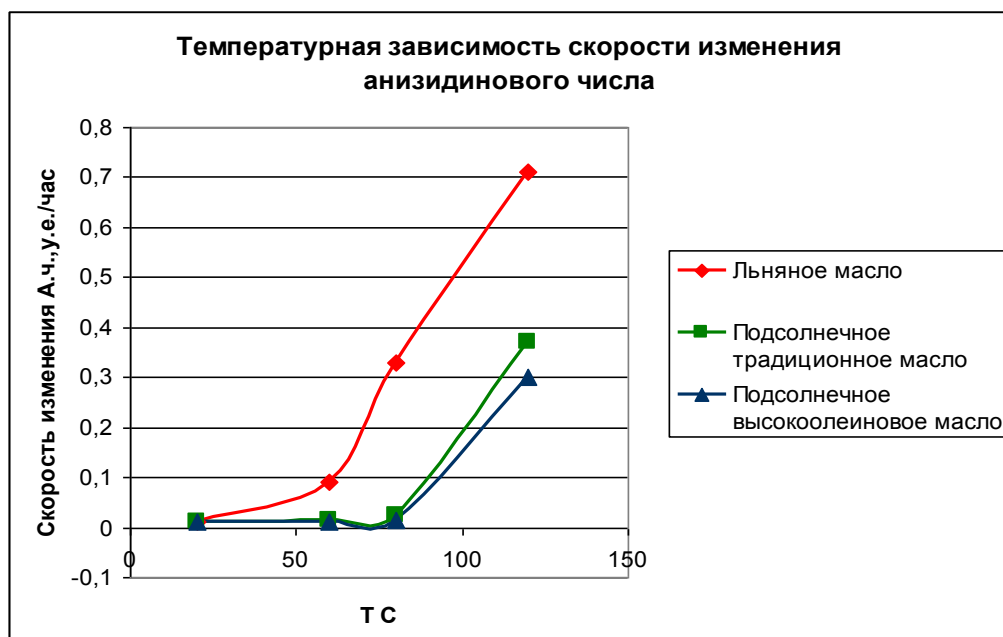


Рис. 2.11. Температурная зависимость скорости изменения анизидинового числа.

Скорость роста А.ч. увеличивается с повышением температуры и степени ненасыщенности. Во всем изучаемом интервале температур скорость роста А.ч. в маслах снижалась в ряду: льняное > подсолнечное традиционное > подсолнечное высокоолеиновое.

Из полученных данных следует, что при повышении температуры окисления масел от 20 до 120°C ускоряются как реакции образования гидроперекисей, так и их распада. При этом образование вторичных продуктов окисления с повышением температуры, ускоряется быстрее. Поскольку А.ч. выражается в условных единицах, невозможно произвести количественную оценку соотношения скоростей этих реакций и его изменения с повышением температуры.

Анализ полученных данных показывает, что температура 80°C является критической, после которой дальнейшее повышение температуры приводит к замедлению скорости роста П.ч. и ускорению роста А.ч. в льняном и подсолнечном традиционном маслах.

Наиболее адекватной количественной характеристикой степени окисленности масел является содержание полярных веществ. Температурная зависимость скорости накопления полярных веществ представлена на рис.2.12. Показано, что при окислении скорость накопления полярных веществ зависит как от температуры, так и химического состава масел: в льняном масле этот процесс замедляется при температурах более 60°C, в подсолнечных – продолжает рост.

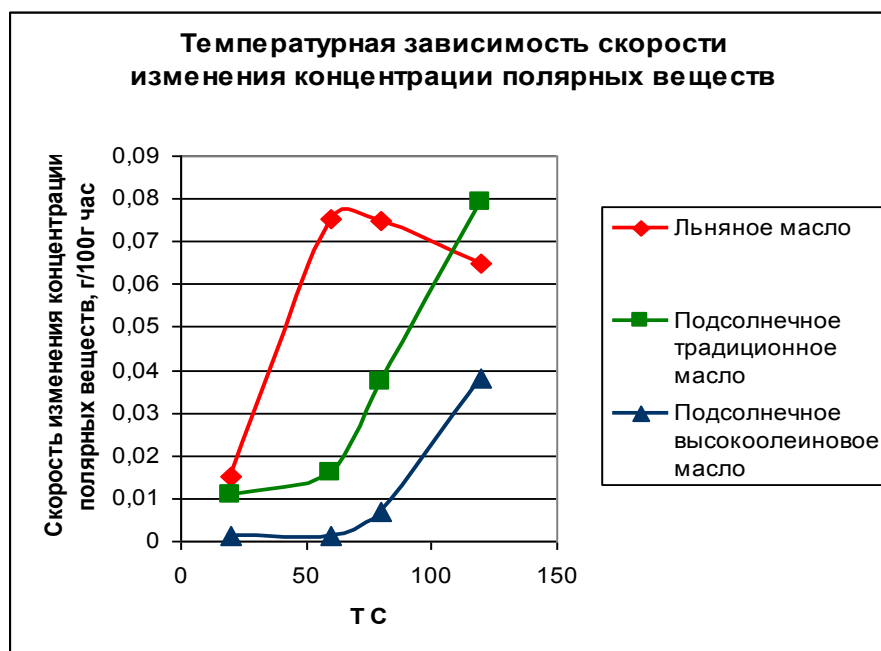


Рис. 2.12. Температурная зависимость скорости изменения концентрации полярных веществ

Известно, что скорость окисления растительных масел зависит не только от условий окисления и жирнокислотного состава, но и от содержания и состава микрокомпонентов, обладающих про- или антиокислительными свойствами.

Одними из наиболее важных из них являются природные антиоксиданты – токоферолы.

Согласно рис.2.13 скорость расходования токоферолов увеличивается с ростом температуры и зависит от степени ненасыщенности масел и изомерного состава токоферолов. Скорость расходования токоферолов линейно увеличивается с повышением температуры от 20 до 120°C в подсолнечных маслах, причем в подсолнечном традиционном масле токоферолы при всех температурах расходуются быстрее, чем в высокоолеиновом.

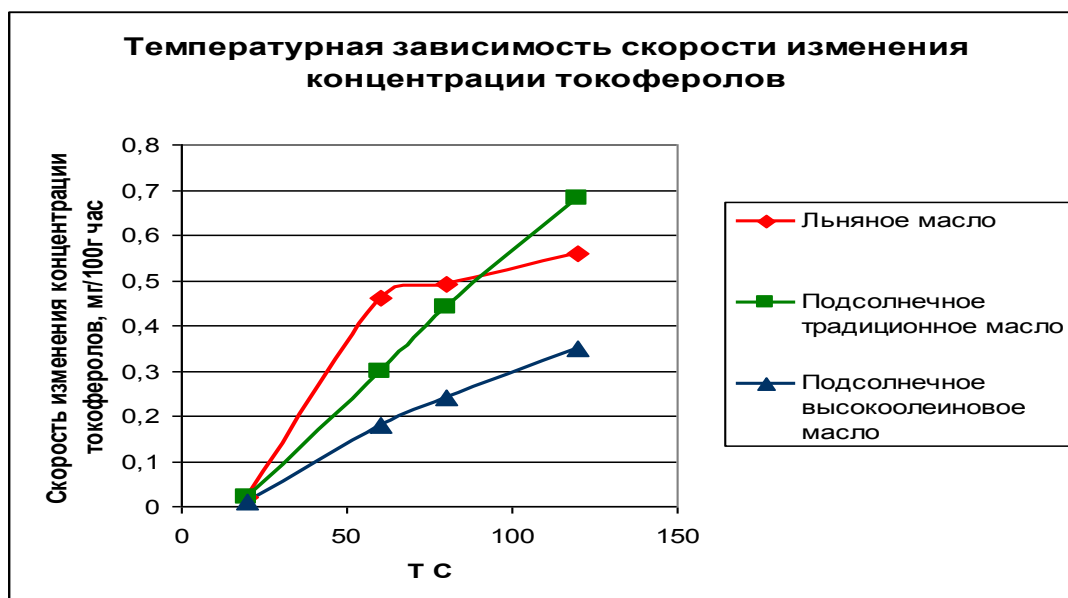


Рис. 2.13. Температурная зависимость скорости изменения концентрации токоферолов.

В льняном масле скорость расходования токоферолов выше, чем в других маслах при температуре (20...80)°C, при 120°C содержание токоферолов в подсолнечном традиционном масле снижается быстрее, чем в льняном. Объяснением обнаруженному эффекту может служить различие в изомерном составе токоферолов: в подсолнечном традиционном и высокоолеиновом маслах

преобладает α -токоферол (более 90 % от суммы), в льняном масле α -, β - и γ -токоферолы соотносились как 36:34:30.

Учитывая высокую степень ненасыщенности льняного масла, можно ожидать высокую скорость расходования содержащегося в нём α -токоферола при температуре 20...80°C и более медленного расходования гомологов γ - и δ -токоферолов, которые химически менее активны, чем α -токоферол при температуре выше 80°C.

При рассмотрении результатов работы обращает на себя внимание тот факт, что в льняном масле при температурах выше 80°C скорости накопления гидроперекисей и полярных веществ растут значительно медленнее, чем в подсолнечном масле. Можно предположить, что окисление ω -3 масел, к которым относится льняное масло, сопровождается не только высокой скоростью образования альдегидов и кетонов, т.е. А.ч., но и высокой скоростью альтернативных реакций образования менее полярных соединений, не регистрируемых методами данного исследования. К числу таких веществ относятся циклические и полимерные соединения.

В основе окисления растительных масел лежат свободно-радикальные цепные реакции. Различия в путях окисления отдельных видов масел выражаются в разном соотношении скоростей реакции:

- 1) инициирования цепи окисления, результатом которой является образование свободных радикалов жирных кислот;
- 2) продолжения цепи, приводящие к образованию перекисей и гидроперекисей жирных кислот;
- 3) обрыва цепей, при котором образуются стабильные вторичные продукты окисления.

Показано, что скорости одновременно протекающих реакций продолжения и обрыва цепей зависят как от температуры окисления масел, так и их жирно-кислотного состава и состава изомеров токоферолов. При установлении температурной зависимости скоростей изменения показателей окисленности обнаружена критическая температура, при которой достигается равновесие между

скоростями этих реакций. При окислении льняного и подсолнечного традиционного масел она соответствует 80°C , а для подсолнечного высокоолеинового – выше 120°C .

Ускоренные методы определения стабильности и сроков годности пищевых растительных масел предполагают проведение окисления при повышенных температурах. Как показывают результаты проведенной работы, вследствие разных путей окисления пропорциональность между скоростями накопления первичных и вторичных продуктов окисления в разных видах масел сохраняется до 80°C . Окисление масел при более высоких температурах сопровождается нарушением пропорциональности. Поэтому при использовании таких методов необходимо подтверждение соответствия и пропорциональности показателей при используемой температуре и при стандартных условиях хранения, т.е. при 20°C .

Полученные результаты показывают, что для получения высококачественных пищевых масел с низким прооксидантным потенциалом процесс производства льняного масла целесообразно проводить при температуре не выше 60°C («холодный отжим»), подсолнечных – не выше 80°C . Эти условия позволят избежать интенсивного образования карбонильных соединений, существенно ухудшающих органолептические качества продукта.

2.3. Конструирование оксистабильных композиций льняного масла

Особенностью традиционного льняного масла является высокое содержание линоленовой кислоты, что обусловлено произрастанием и возделыванием льна в районах с умеренно-холодным климатом (Канада, Северо-Запад России, Сибирь).

Линоленовая кислота относится к ряду незаменимых жирных кислот и должна обязательно присутствовать в пище. Источником поступления её в организм человека являются рыба, растительные масла, орехи и др.

Как известно, для нормальной жизнедеятельности насыщенные, мононенасыщенные и полиненасыщенные жирные кислоты должны присутствовать в пище не только в определённом количестве, но и в определённом соотношении, зависящем от возраста, рода деятельности,

состояния здоровья, климата и других условий. Обобщённая рекомендация характеризуется приблизительным соотношением этих кислот как 1:1:1 и соотношением полиненасыщенных кислот линолевая/линоленовая как (5-10):1 в норме и (3-5):1 при некоторых заболеваниях и для пожилых людей.

Льняное масло становится в последнее время всё более популярным. Научная периодика и Интернет наводнены публикациями, описывающими исключительную пользу льняного масла и продуктов на его основе для здоровья [255,256]. В то же время, избыточное потребление в пищу масел линоленовой группы, особенно несвежих, может быть опасно для здоровья. Многие продукты окисления ПНЖК обладают мутагенными, канцерогенными или опухолепромотирующими свойствами [257].

Характеристика окислительной порчи пищевых растительных масел ограничивается показателем П.ч. (не более 10 ммоль акт.О/кг), кислотным числом и органолептической оценкой. При этом не учитывается жирнокислотный состав масел, в частности, присутствие легко окисляемых ω -3 кислот. С увеличением степени ненасыщенности скорость образования радикалов жирных кислот и последующего взаимодействия с кислородом значительно увеличивается. В то же время, образующиеся гидроперекиси ПНЖК, особенно ω -3 кислот, неустойчивы и претерпевают деструкцию до вторичных продуктов окисления, в частности, альдегидов и кетонов, характеризующихся показателем «анизидиновое число».

Анализ рынка пищевого льняного масла показал, что в торговой сети Санкт-Петербурга представлено исключительно нерафинированное льняное масло. При этом большинство производителей устанавливают срок годности фасованного льняного масла от 6 месяцев и более.

Результаты анализа жирнокислотного состава масел, суммарного содержания токоферолов и другие характеристики приведены в таблице 2.7. Содержание линоленовой кислоты в льняных маслах колебалось в интервале 46,0-58,9% к сумме жирных кислот, токоферолов 63-79 мг/100 г масла; фитостероидов, включая стеролы, 4-метилстеролы и тритерпеновые спирты, – 0,14-0,28%.

Для изучения стабильности льняных масел проводили их окисление в темноте при 80°C, свободном доступе кислорода воздуха и отношении площади поверхности контакта с воздухом к объёму масла 2,5 см⁻¹. Время проведения опытов – 12 часов с отбором проб через каждые 2 часа.

Для исследования возможности стабилизации пищевого льняного масла путём смешивания с богатыми мононенасыщенными кислотами маслами были проведены опыты по окислению его в смеси с оливковым и подсолнечным высокоолеиновым маслами в различных соотношениях. Использовали льняное масло №2, полученное в лабораторных условиях и предоставленное ВНИИМКом, и оливковое масло Extra virgin Levante® (Италия). Окисление проводили в тех же условиях, что и опыты с льняными маслами. Характеристики масел представлены в табл.2.7.

Таблица 2.7

Характеристики исследуемых масел

Показатели	Льняные масла			Оливковое масло Extra virgin Levante®	Подсолнечное высокоолеиновое масло
	№1	№2	№3		
Основные жирные кислоты, % к сумме жирных кислот					
C _{16:0}	6,2	6,2	5,6	10,4	3,6
C _{18:0}	4,0	4,2	3,5	2,8	3,1
C _{18:1}	19,9	18,1	14,3	78,5	89,1
C _{18:2}	23,2	15,3	17,3	6,0	2,5
C _{18:3}	46,0	55,8	58,9	0,8	-
Прочие характеристики					
Токоферолы, мг/100 г	78	79	63	8	80
Сорт семян	Смесь с преобладанием сорта Воронежский-1308	ВНИИМК-620	Иссык-Кульский	Coratina	Гермес
Способ производства	прессовый (до 100°C)	лабораторный пресс (до 60°C)	прессовый (до 80°C)	первый холодный отжим	лабораторный пресс (до 60°C)
П.ч., ммоль акт.О/кг	1,9	0,6	1,0	6,7	1,0
К.ч., мг КОН/г	1,4	0,5	1,1	0,3	0,1
А.ч., у.е.	1,0	0,05	0,9	5,0	0,03

Исследования показали различную стабильность масел в условиях эксперимента. Перекисные числа льняных масел за время эксперимента возросли для образцов: №1 – от 1,1 до 36,5; №2 – от 0,6 до 6,3; №3 – от 1,9 до 21,0 ммоль акт.О/кг соответственно (рис.2.14).

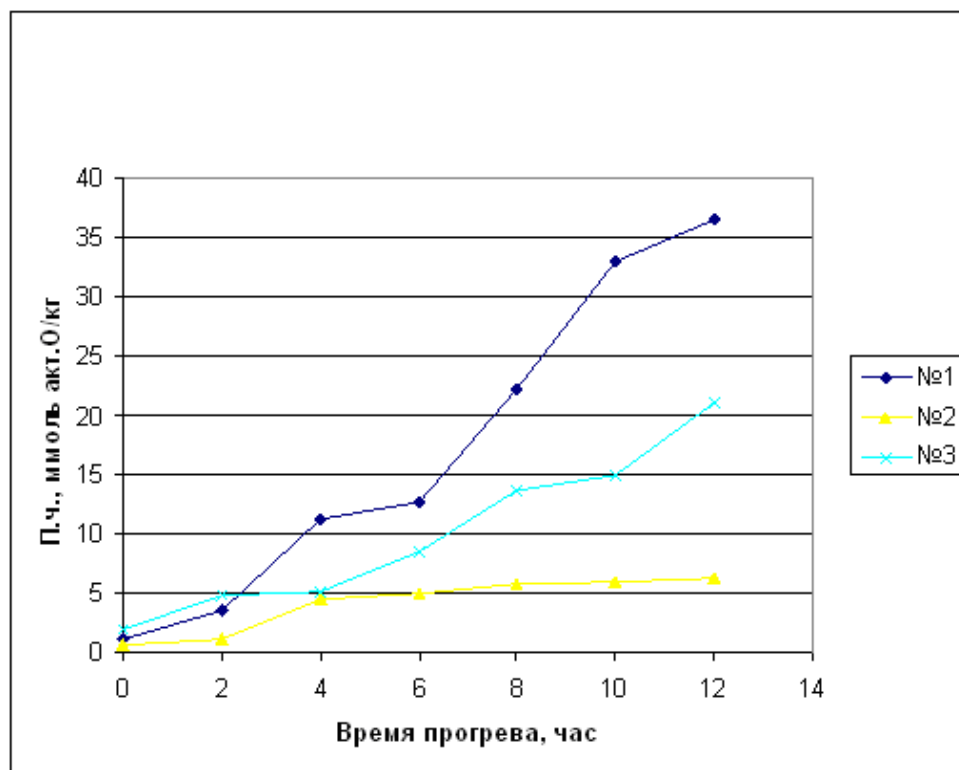


Рис.2.14. Изменение П.ч. при окислении льняных масел (80°C).

Льняные масла также характеризовались значительным приростом анизидинового числа (А.ч.): от 0,9 до 19,3 у.е. для №1, от 0,05 до 1,8 у.е. для №2 и от 0,9 до 5,6 у.е. для №3 (рис.2.15). Полученные данные подтверждают результаты ранее проведенных исследований (Главы 2.1, 2.2), согласно которым в высоколиноленовом льняном масле при самоокислении происходит относительно быстрое накопление вторичных продуктов окисления.

Так как в процессе окисления растительных масел протекает множество реакций, в результате которых происходит одновременное образование первичных и вторичных продуктов окисления, глубина окисления масел не может быть охарактеризована одним каким-нибудь показателем, например, П.ч. или А.ч. В этом смысле величина $totox$ (2П.ч.+А.ч.) полнее отражает глубину окислительной деструкции, несмотря на условность этого показателя.

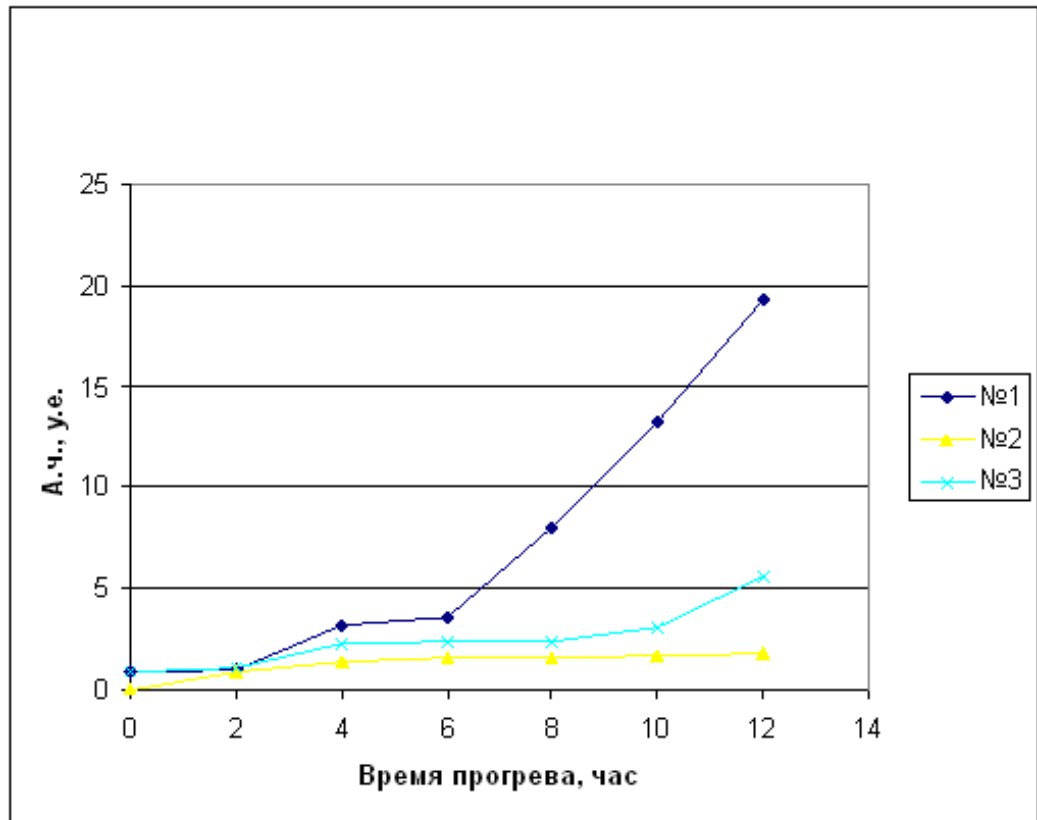


Рис.2.15. Изменение А.ч. при окислении льняных масел (80°C).

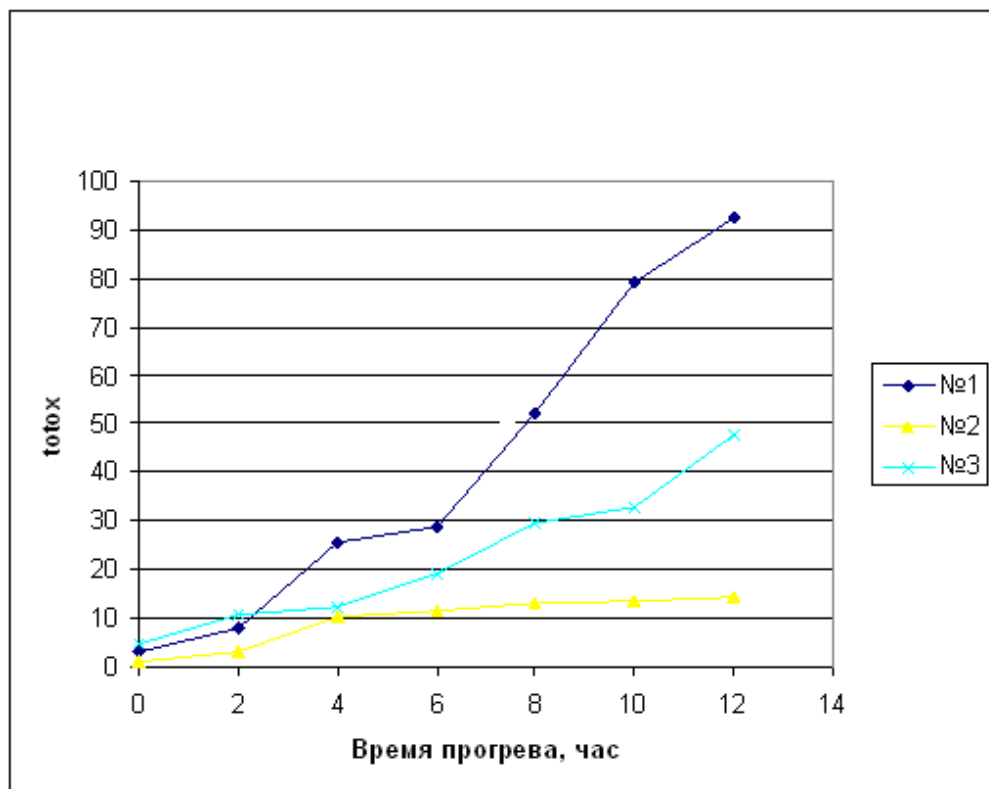


Рис.2.16. Изменение totox при окислении льняных масел (80°C).

Параллельно проводившаяся органолептическая оценка показала, что пороки вкуса льняных масел обнаруживаются при значении $totox \geq 10$. Это

подтверждает целесообразность введения данного значения в качестве нормативного показателя для пищевого льняного масла. На такое же предельное значение *totox*, гарантирующее качество масла, указывается на сайте Всемирной продовольственной программы [260]. Динамика *totox* представлена на рис.2.16.

Как показали исследования, льняные масла при низких значениях П.ч. могут иметь численно бóльшие значения А.ч., определяющего наличие вторичных продуктов окисления. Безразмерность А.ч. затрудняет сопоставление характеризуемой им глубины окислительных изменений с таковой для других показателей окисленности, однако, А.ч. достаточно удовлетворительно характеризует степень деструкции таких высоконенасыщенных липидов, как классическое льняное масло, в динамике.

Альдегиды, особенно диенали, – цитотоксические вещества, обладающие высокой реакционной способностью по отношению к биомолекулам [258]. При окислении льняного масла основными карбонильными соединениями являются 2,4-гептадиеналь и 3,5-октадиен-2-он [258], а также 2,4-декадиеналь [259]. Таким образом, контроль содержания вторичных продуктов окисления важен для безопасности жировых продуктов.

Методом ГЖХ (масс-селективный детектор) нами был проведен качественный анализ летучих компонентов, образующихся при окислении льняного и подсолнечного масел (рис.2.17, 2.18). Подтверждено, что одними из основных вторичных продуктов окисления в льняном масле являются *E,E*-2,4-гептадиеналь, 3,5-октадиен-2-он и *E,E*-2,4-декадиеналь, в подсолнечном масле – *E,E*-2,4-декадиеналь. Полученные данные могут быть использованы для разработки экспресс-методов контроля качества растительных масел.

В процессе окисления льняного масла пики следующих веществ: сквален, γ -токоферол, кампестерол – уменьшались относительно общей площади пиков, в то время как фиксировались пики веществ различной площади – 2,4-октадиеналь (*E,E*), 2-гептеналь (*Z*), 2,4-гептадиеналь (*E,E*), 3,5-октадиен-2-он, 2-деценаль (*E*), 2,4-декадиеналь (*E,E*). При анализе окисленного подсолнечного традиционного

масла были обнаружены следующие карбонильные соединения: гептаналь, 2-гептеналь (*E*), 2,4-декадиеналь (*E,E*).

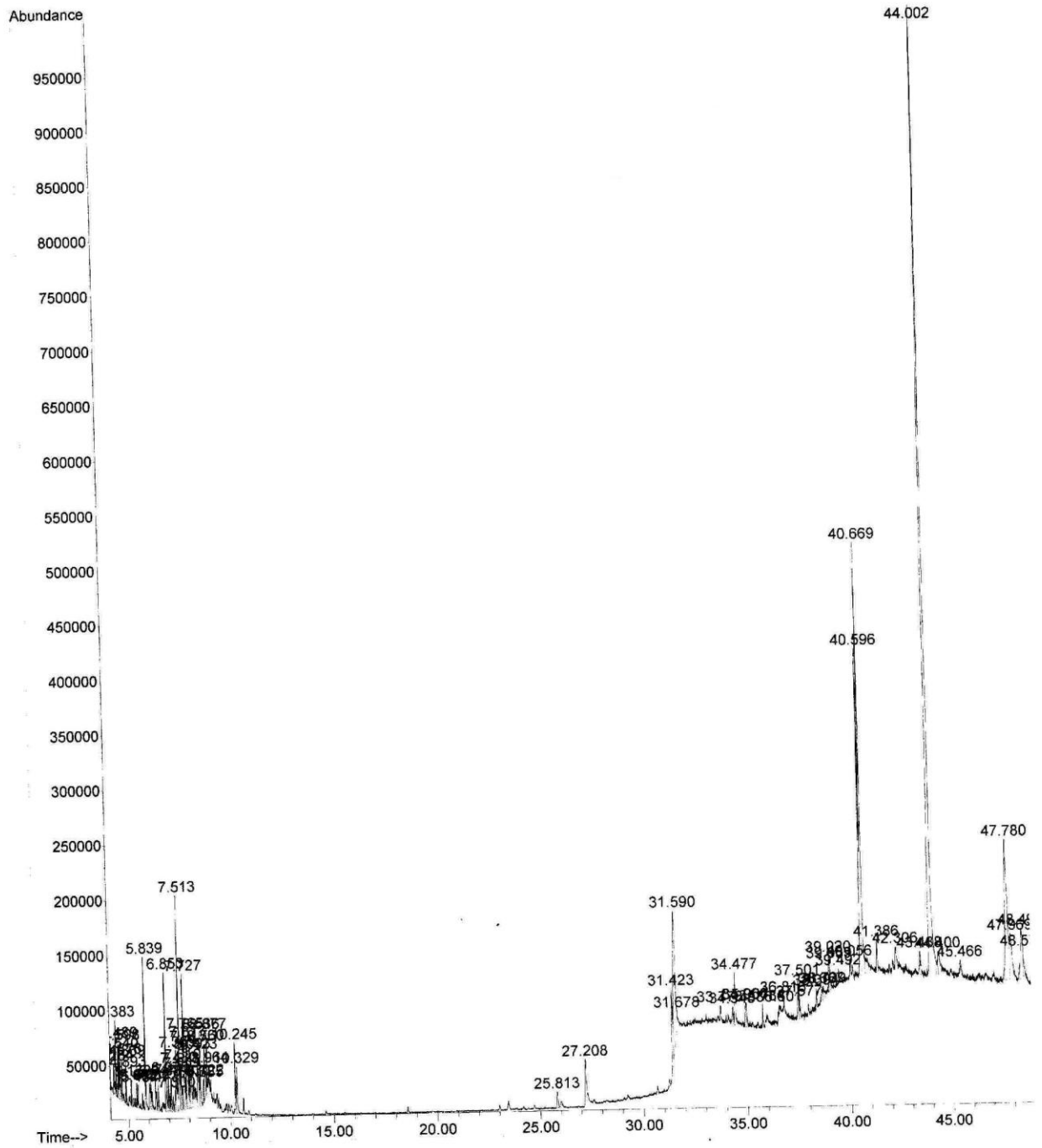


Рис. 2.17. Хроматограмма исходного льняного масла (П.ч.=0,75)

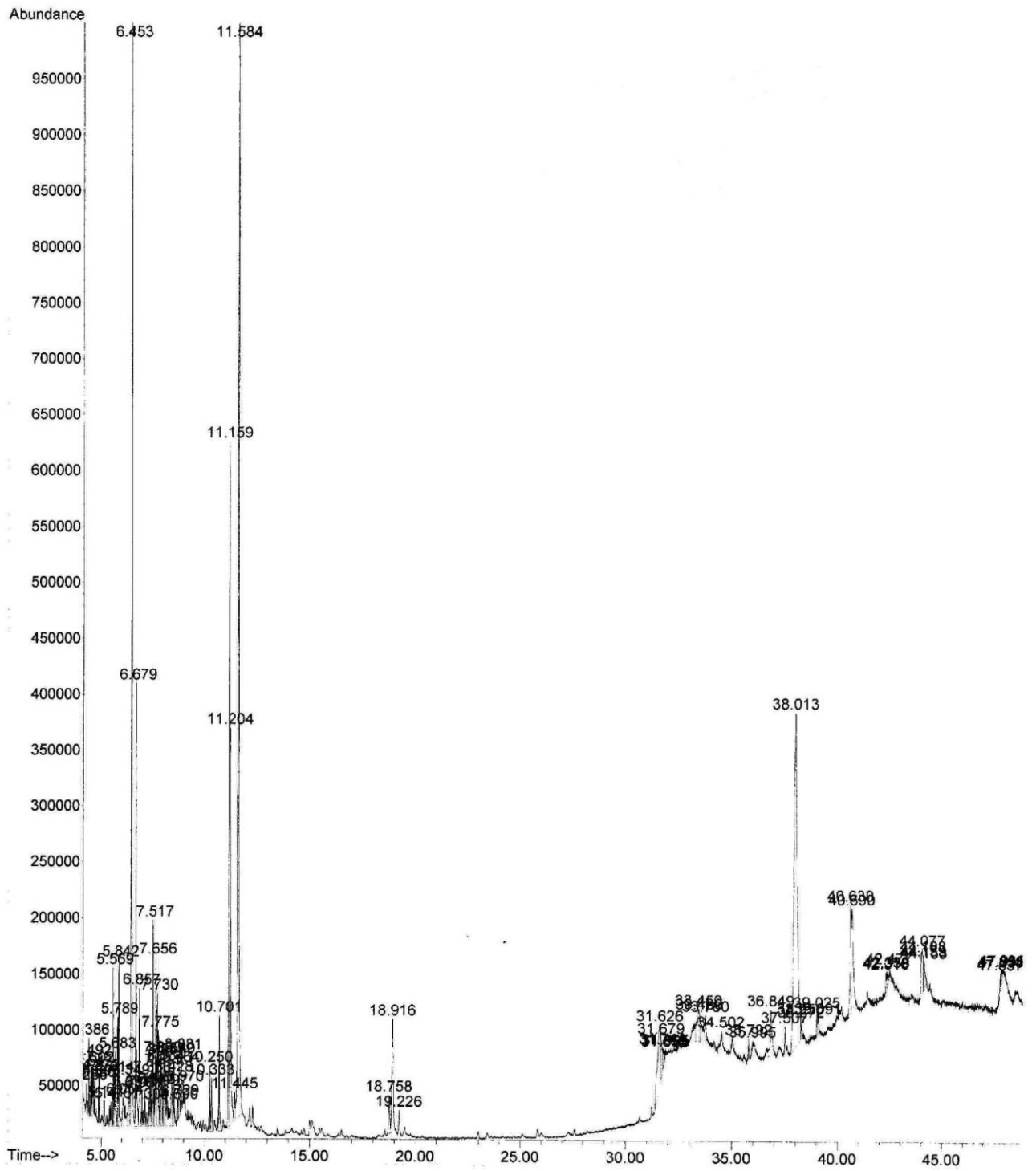


Рис. 2.18. Хроматограмма окисленного льняного масла (П.ч.=120)

Метод ГЖХ-МС может использоваться для оценки концентрации карбонильных соединений, в том числе токсичных или с низким порогом чувствительности, образующихся при окислении масел. Потенциально перспективным представляется применение этого метода для установления сроков годности пищевых масел.

С целью создания оксистабильных композиций льняного масла и для удовлетворения суточной потребности населения в ω -3 кислотах были разработаны рецептуры масел растительных – смесей льняного и оливкового, льняного и подсолнечного высокоолеинового масел. Ассортимент смесей представлен композициями растительных масел с содержанием льняного масла от 10 до 90%.

Для подтверждения эффективности ингибирования окисления были проведены исследования по термическому окислению и прогностической оценке сроков годности разработанных продуктов. Оксистабильность оценивали по отношению значений *totox* в начале и конце эксперимента.

Полученные результаты показали несколько бóльшую оксистабильность смесей льняного масла с оливковым (рис.2.19).

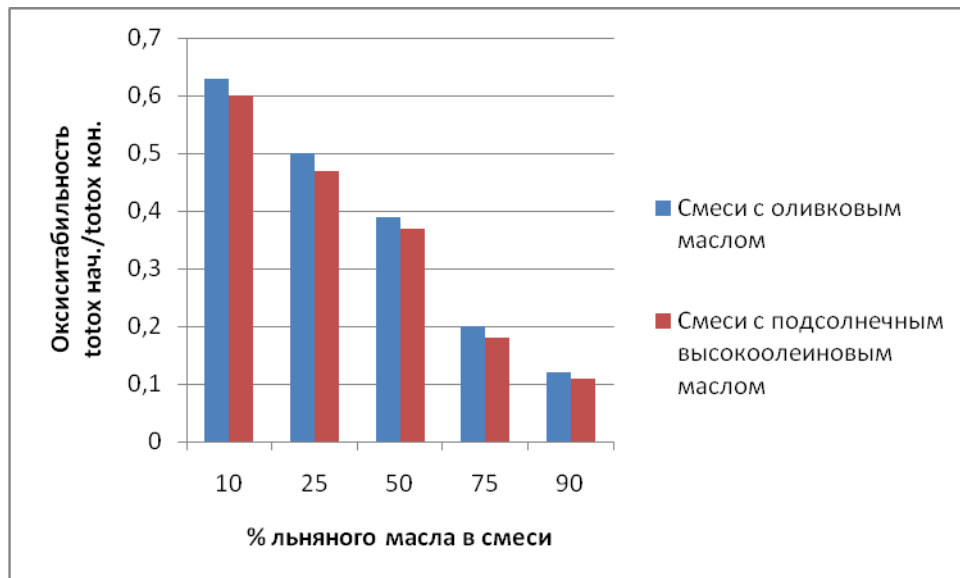


Рис. 2.19. Оксистабильность смесей льняного масла.

Вероятно, ингибирование окисления смеси льняного масла с оливковым вызвано не только уменьшением содержания полиненасыщенных жирных кислот, но и синергическим взаимодействием минорных компонентов этих масел, что

подтверждается экспериментальными данными. Например, величина А.ч. льняного масла за время окисления увеличилась в 36 раз, а значение А.ч. его смеси с оливковым 50:50 за то же время окисления практически не изменилось (рис.2.20).

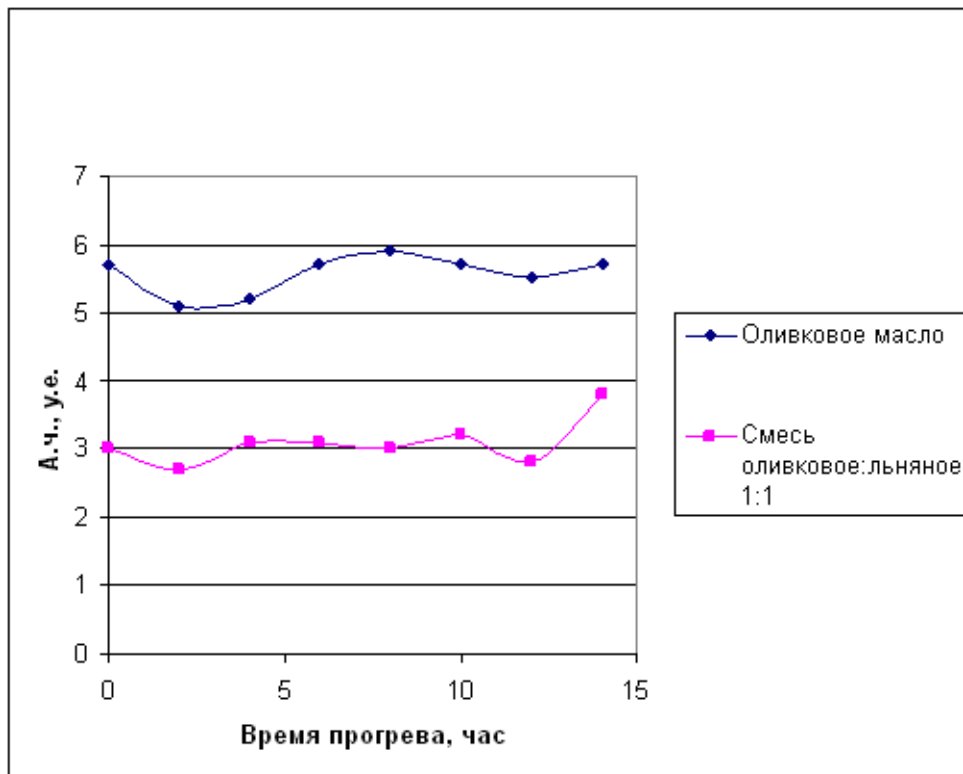


Рис.2.20. Изменение А.ч. оливкового масла и его смеси с льняным 1:1 ($t=80^{\circ}\text{C}$).

Полученные результаты показали, что смешение льняного и оливкового масел снижает окисление смеси эффективнее расчётных значений. В смеси масел льняное:оливковое 50:50 содержание незаменимой линоленовой кислоты снижается вдвое, а стабильность, выраженная временем достижения предлагаемого нормативного значения $t_{\text{otox}}=10$ возрастает более чем в 2,6 раз (табл.2.8).

Оливковое масло содержит небольшое количество токоферолов, главными антиоксидантами его являются тирозол и гидрокситирозол, а также фенольные кислоты (ванилиновая, сиреневая, кумаровые, галловая, кофейная, протокатеховая, феруловая, коричная, бензойная) и их производные, секоиридоиды, лигнаны, флавоны [185].

Время достижения $t_{otox}=10$ при окислении масел

Масло	Время достижения $t_{otox}=10$, час
Льняное №1	2,2
Льняное №2	3,9
Льняное №3	1,8
Смесь льняного №2 и оливкового масел 50:50	10,2

Вероятно, ингибирование окисления льняного масла в смеси с оливковым вызвано, помимо изменения соотношения ω -9/ ω -6/ ω -3 кислот, синергическим действием фенольных антиоксидантов этих масел.

Разработанные композиции растительных масел могут быть использованы в профилактическом питании, для сбалансированных диет, направленных на покрытие дефицита ω -3 кислот, гипохолестеринемического и иммуномодулирующего действия (табл.2.9).

Таблица 2.9

Ассортимент и сроки годности разработанных смесей масел

Ассортимент смесей масел	Соотношение ω -9: ω -6: ω -3 кислот	Удовлетворение дневной потребности в α -линоленовой кислоте на чайную ложку (5 г) продукта, %*	Прогноз срока годности, мес.**
Смеси льняного и оливкового масел			
90:10	0,5:0,3:1	180	6
75:25	0,8:0,3:1	150	8
50:50	1,7:0,4:1	100	10
25:75	4,4:0,6:1	50	12
10:90	11,5:1,1:1	20	14

Смеси льняного и подсолнечного высокоолеинового масел			
90:10	0,5:0,3:1	180	5
75:25	0,9:0,3:1	150	7
50:50	1,9:0,3:1	100	9
25:75	5,1:0,4:1	50	11
10:90	14,7:0,7:1	20	13

*из расчёта дневного рациона взрослых в 2500 ккал и рекомендаций потребления α -линоленовой кислоты не менее 0,5% от энергетической ценности.

**испытания проведены по методическим указаниям ВНИИЖиров.

Таким образом, учитывая высокую окисляемость традиционного высоколиноленового пищевого льняного масла, необходима разработка способов повышения его стабильности и ужесточение требований к показателям окисленности для его безопасного потребления. По данному виду масла предлагается ввести нормативный показатель $t_{0,5}$ с предельным значением, равным 10.

Одним из способов повышения оксистабильности льняного масла является создание его смесей с маслами, богатыми мононенасыщенными жирными кислотами. Сконструированные композиции растительных масел обладают как большей оксистабильностью, так и коммерчески приемлемыми сроками годности готовой продукции. Одна чайная ложка смеси масел позволяет удовлетворить от 20 до 180% минимальной суточной потребности в ω -3 линоленовой кислоте. Альтернативой импортному оливковому маслу в смесях может служить отечественное подсолнечное высокоолеиновое масло.

2.4. Конструирование оксистабильных композиций косметических масел

Помимо правильного и сбалансированного питания немаловажное место в современной жизни занимает применение различных косметических средств. Популярность и доступность всестороннего ухода за собой, *wellness* и спа-процедур за последние десятилетия значительно возросла. Важным сегментом косметического рынка является парафармацевтическая (аптечная, космецевтическая) продукция, содержащая биологически активные ингредиенты. Объем продаж аптечной косметики в России в 2014 году достиг 25 млрд. руб.

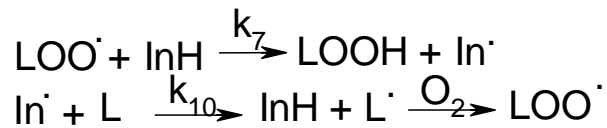
Одним из последних трендов в косметологии является применение для ухода за кожей натуральных косметических масел, не содержащих промышленных антиоксидантов, консервантов, красителей и продуктов нефтехимии. В качестве функциональных и одорирующих добавок для этих косметических средств часто используются природные эфирные масла.

Эфирные масла не только формируют потребительские свойства масел для ухода за кожей, но и могут проявлять антирадикальную активность, таким образом оказывая влияние на оксистабильность и срок годности продукции. Проблема окислительной порчи натуральных косметических масел, также как импортозамещение сырья для производства, являются важными вопросами, стоящими перед отраслью.

Для разработки и оптимизации оксистабильных рецептур косметических масел на основе растительных масел отечественного производства и композиций эфирных масел были исследованы антирадикальные и антиоксидантные свойства ряда эфирных масел.

В современной научной литературе ещё не установилась единая терминология, определяющая такие понятия, как «антиокислительная» («антиоксидантная») и «антирадикальная» активности, которые подменяются друг другом и в некоторых работах оказываются тождественными. Наиболее логичной представляется точка зрения авторов [261], которые принимают за меру антирадикальной активности (АРА) антиоксиданта константу реакции k_7 , его же

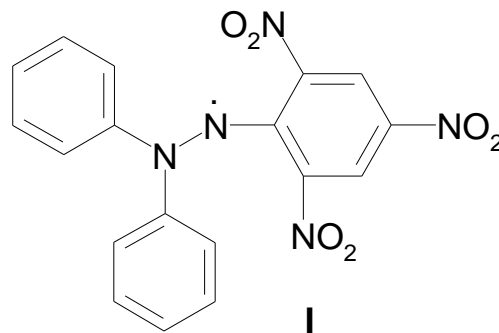
антиоксидантная (антиокислительная) активность (АОА) является сложной величиной, определяемой соотношением скоростей многих реакций, с достаточной степенью приближения – соотношением констант скоростей k_7/k_{10} :



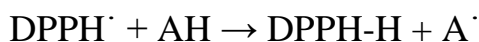
где InH – антиоксидант, L – молекула липида.

Одним из способов оценки АРА является колориметрический DPPH-метод, отличающийся экспрессностью, высокой точностью и не требующий сложного аппаратного оформления. Впервые метод был предложен в 1958 г. M.S.Blois [262] и с тех пор совершенствовался рядом учёных.

Молекулы DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразила) (I) являются стабильными свободными радикалами благодаря делокализации неспаренного электрона в молекулах в целом (резонансная стабилизация), так что они не могут образовывать димеров, как это происходит с большинством свободных радикалов.



Делокализация также обуславливает образование насыщенной фиолетовой окраски раствора (полоса поглощения при $\lambda=515-520$ нм в различных растворителях). При смешивании раствора DPPH $^\cdot$ с веществом-донором водорода (АН) образуется восстановленная форма DPPH:



(фиолетовый) (жёлтый)

Таким образом, когда атом водорода или электрон переходят к неспаренному электрону DPPH, поглощение при $\lambda=515-520$ нм снижается пропорционально увеличению содержания нерадикальных форм DPPH.

АРА рассчитывали по формуле: $ARA = (D_k - D_{об}) / D_k \times 100\%$,

где D_k , $D_{об}$ – оптическая плотность в контрольном и опытном образцах соответственно.

Таблица 2.10

Значения АРА эфирных масел

№ п/п	АРА эфирных масел	
	Эфирное масло	АРА, %
1	Мяты полевой	26,66
2	Лаванды настоящей	29,33
3	Сельдерея душистого	37,33
4	Валерианы лекарственной	49,33
5	Розового дерева	49,33
6	Кедра гималайского	53,33
7	Ванили плосколистной	56,00
8	Кипариса вечнозелёного	58,66
9	Имбиря обыкновенного	62,67
10	Герани душистой	68,00
11	Бергамота настоящего*	7,89
12	Ели обыкновенной*	7,89
13	Нероли*	7,89
14	Ветивера цитаниевидного*	10,53
15	Грейпфрута*	10,53
16	Эвкалипта шаровидного*	10,53
17	Можжевельника обыкновенного*	11,84
18	Лайма настоящего*	13,16
19	Жасмина крупноцветкового*	14,47
20	Шалфея мускатного*	18,42
21	Сосны обыкновенной*	22,37
22	Пихты сибирской*	23,68
23	Чайного дерева*	28,95
24	Лавра благородного*	63,16
25	Иланг-иланга**	12,05
26	Гвоздичного дерева**	51,84
27	Душицы обыкновенной**	59,04
эталон	Бутилокситолуол 0,5%	62,50

* 10% растворы эфирных масел в изооктане,

** 1% растворы эфирных масел в изооктане.

Для адекватной оценки АРА эмпирически была подобрана соответствующая концентрация – 3 мкл пробы эфирного масла в 5 мл раствора ДРPH в изооктане. Однако, для части исследуемых образцов эта концентрация

оказалась избыточной – раствор полностью терял фиолетовую окраску, что исключало корректную оценку АРА. Поэтому для 14 образцов необходимо было использовать 10%, а для 3 видов – 1% (об/об) растворы эфирных масел в изооктане.

По результатам проведённых этим методом исследований наибольшую АРА, сопоставимую с эталонным 0,5% раствором бутилокситолуола, показали эфирные масла душицы обыкновенной и гвоздичного дерева, наименьшую – масла мяты полевой и лаванды настоящей (табл. 2.10). Наибольшую АОА в подсолнечном масле проявили эфирные масла жасмина крупноцветкового и ванили плосколистной, АОА которых сопоставима с АОА бутилокситола с концентрацией раствора 0,02% (табл. 2.11).

Таблица 2.11

АОА эфирных масел (субстрат – подсолнечное традиционное масло)

№ п/п	$K_{АОА}$	Эфирное масло	П.ч. исходной смеси	П.ч. смеси после хранения	Δ П.ч., ммоль акт.О/кг
1	1,02	Кипариса вечнозелёного	0,95	43,15	42,20
2	1,06	Мяты полевой	0,86	41,60	40,74
3	1,06	Сосны обыкновенной	1,12	41,84	40,72
4	1,10	Розового дерева	1,14	40,43	39,29
5	1,10	Сельдерея душистого	0,99	40,12	39,13
6	1,12	Ели обыкновенной	1,44	39,97	38,53
7	1,17	Чайного дерева	1,65	38,29	36,64
8	1,19	Можжевельника обыкновенного	0,98	37,22	36,24
9	1,19	Эвкалипта шаровидного	1,10	37,17	36,07
10	1,21	Нероли	0,88	36,51	35,63
11	2,25	Ванили плосколистной	0,75	19,85	19,10
12	2,46	Жасмина крупноцветкового	0,96	18,48	17,52
*	1	Масло подсолнечное раф.	0,75	43,80	43,05
**	2,76	Бутилокситолуол, 0,02% раствор в масле	0,75	16,53	15,60

*контроль, **эталон

Антиоксидантную активность оценивали по коэффициенту $K_{АОА}$ – отношению Δ П.ч. исходного масла к Δ П.ч. его 1% смесей с эфирными маслами,

прошедших модельное окисление (таблица 2.11). В качестве основы были выбраны рафинированные подсолнечные традиционное и высокоолеиновое масла отечественного производства.

АОА оценивали по степени прироста перекисного числа (П.ч.), поскольку применение других принятых характеристик качества растительных масел – содержания диеновых, полярных соединений, а также анизидинового числа (А.ч.) в данном случае неинформативно, т.к. во многих эфирных маслах присутствуют непредельные спирты и карбонильные соединения, в некоторых – в качестве основных компонентов.

В подсолнечном традиционном масле эфирные масла жасмина и ванили проявили наиболее сильное ингибирующее действие на процесс окисления, в то время как проявили среднюю антирадикальную активность (АРА). Это показывает отсутствие прямой корреляции между антирадикальной и антиоксидантной активностью эфирных масел.

Учитывая жирнокислотный состав и высокую оксостабильность подсолнечного высокоолеинового масла, эфирные масла не оказали заметного действия на процесс его окисления – $K_{АОА}$ составил не более 1,1.

Проведённые исследования показали, что наибольшей АОА в рафинированном подсолнечном масле обладают эфирные масла жасмина крупноцветкового и ванили плосколистной, АОА которых сопоставима с АОА бутилокситолуола с концентрацией раствора 0,02%. Эти эфирные масла целесообразно рекомендовать для введения в рецептуры массажных, косметических масел для их защиты от окисления.

Помимо антиокислительной активности эфирные масла обладают насыщенным ароматом, терапевтическим свойством и широким спектром воздействия на психо-эмоциональную сферу человека. Состав и свойства некоторых эфирных масел приведен в табл.2.12. Эти свойства также являются важным функционалом в процессе составления рецептур косметических масел.

Таким образом, конструирование оксостабильных композиций натуральных косметических масел может базироваться либо на применении традиционных

масел с высокой долей ПНЖК (например, подсолнечного) с добавлением определённых эфирных масел в качестве антиоксидантов и функциональных ингредиентов, либо на использовании оксистабильной, но более дорогостоящей основы (высокоолеинового масла), в производстве косметических масел для ухода за кожей с заданными свойствами и гармоничным ароматом.

Таблица 2.12

Состав и свойства некоторых эфирных масел

Эфирное масло	Состав	Ароматерапевтическое и космецевтическое действие
Ванили плосколистной	Ванилин, анисовый спирт, анисовый альдегид	Успокаивающее действие. В косметике: для увлажнения, смягчения и питания кожи, устранения жирного блеска.
Жасмина крупноцветкового	Бензилацетат, индол, жасмон, метилжасмонат, жасмолактон, <i>цис</i> -3-гексенил-бензоат	Антидепрессивное действие, при физическом и умственном переутомлении. Улучшает состояние кожи, смягчает и тонизирует.
Нероли	Линалоол, лимонен, β -пинен, <i>транс</i> -оцимен, линалилацетат, неролидол, мирцен, фарнезол	Снимает эмоциональную подавленность, раздражительность. В косметике: разглаживающее, регенерирующее действие. Балансирует производство кожного сала, стягивает расширенные поры, восстанавливает ее эластичность.
Розового дерева	Линалоол, 1,8-цинеол, α -терпинеол, цитраль	Устраняет раздражительность, вялость, улучшает деятельность мозга. Для ухода за любым типом кожи, для улучшения цвета лица, устранения рубцов.
Чайного дерева	Терпинен-4-ол, 1,8-цинеол, α - и β -пинены, <i>пара</i> -цимол, α - и γ -терпинены	Противовирусное, антибактериальное, противогрибковое и противозудное действие. Применяется в составе масляных смесей для очищения кожи, заживления ссадин и снятия раздражения.
Мяты полевой	Ментол, лимонен, камфен, метилацетат, α -пинен	Общее тонизирующее, противовоспалительное, освежающее действие. В составе масляных смесей для ухода за смешанной кожей, уменьшения сосудистого рисунка, при угревой сыпи.

2.5. Разработка оксистерильных рецептур косметических масел для тела

С учётом антиоксидантных и ароматерапевтических свойств эфирных масел и проведённых маркетинговых исследований была разработана рецептура косметического масла для тела «Антистресс» с повышенной оксистерильностью и функциональными свойствами. Оптимальную композицию и концентрацию эфирных масел в продукте, его потребительские свойства определяли сенсорным методом. Наилучшие оценки пробантов получила композиция с суммарной концентрацией эфирных масел 1% и композицией, представленной в таблице 2.13. В качестве функции отклика были выбраны показатели воздействия как на кожу, так и на психо-эмоциональную сферу, и оксистерильность (рис. 2.21).

В составленной рецептуре подобраны эфирные масла, известные своим антидепрессивным эффектом. Для состава, где в качестве основы выступает подсолнечное традиционное масло, эти эфирные масла также выполняют функцию эффективных антиоксидантов.

Таблица 2.13. Состав масла для тела «Антистресс»

Наименование компонента	Массовая доля, %
Масло подсолнечное рафинированное дезодорированное	до 100
Масло эфирное нероли	0,5
Масло эфирное жасмина	0,25
Масло эфирное ванили	0,25
Витамин Е	0,05

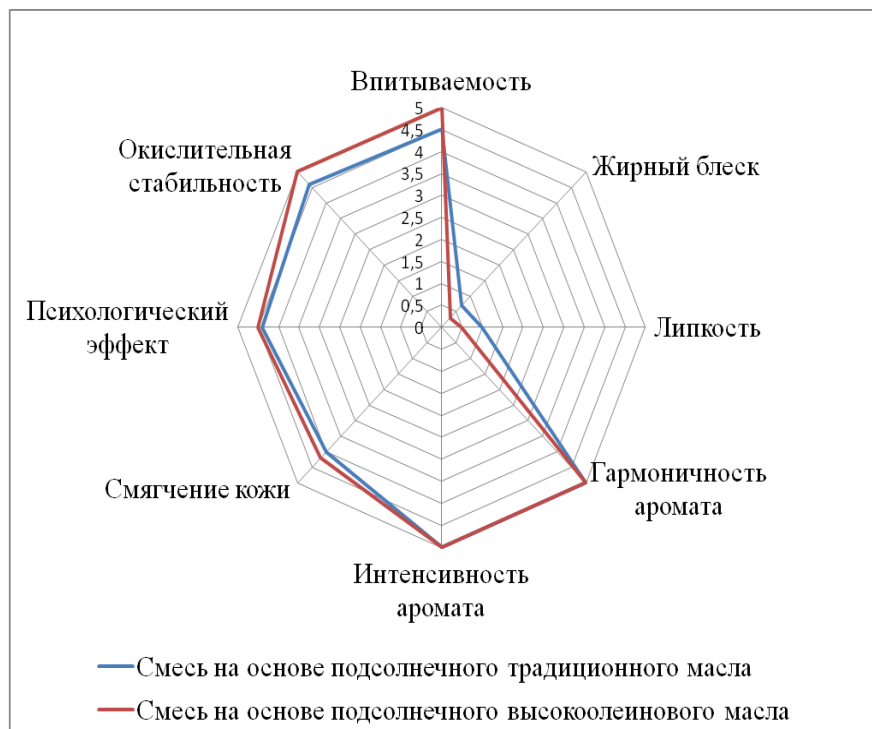


Рис. 2.21. Профилограмма масла для тела «Антистресс».

Высокую оценку пробантов получили оба варианта рецептур на основе рафинированных подсолнечного традиционного и высокоолеинового масел.

2.6. Оптимизация рецептур косметических масел

Косметические масла для ухода за кожей и массажа должны обладать как высокими функциональными свойствами, так и хорошей окислительной стабильностью для предотвращения прогоркания и ухудшения качества. Учитывая текущую экономическую ситуацию, важным аспектом в производстве косметики также является импортозамещение растительных масел. Для достижения этих целей была проведена оптимизация исходных рецептур (ГаленоФарм®) и исследованы показатели качества и безопасности ряда косметических масел на соответствие техническим условиям и ТР/ТС 009/2011 (табл. 2.15).

В исходных рецептурах (табл.2.14) импортные масла (кукурузное, миндальное, абрикосовое, жожоба) были заменены на рафинированное подсолнечное высокоолеиновое масло, что позволило снизить себестоимость готовой продукции на 10-90% без ухудшения потребительских свойств.

Таблица 2.14. Исходные рецептуры косметических масел

Наименование компонента	Наименование косметического продукта		
	Масло массажное для нормальной кожи	Масло питательное для тела	Масло антицеллюлитное
	Массовая доля компонента, %		
Эфирные масла:			
- розового дерева	0,5	0,5	-
- апельсина	0,25	-	1,0
- пачули	0,25	-	-
- лимона	-	0,3	1,0
- лаванды	-	0,2	-
- грейпфрута	-	-	1,0
Экстракт морских водорослей	-	-	3,0
Лецитин соевый	-	-	0,3
Витамин Е	0,05	0,05	0,05
Масло миндальное	-	8,0	10,0
Масло жожоба	10,0	10,0	-
Масло абрикосовое	8,0	-	-
Масло кукурузное	до 100	до 100	до 100

Таблица 2.15. Оптимизированные рецептуры косметических масел.

Наименование компонента	Наименование косметического продукта			
	Масло массажное для нормальной кожи	Масло питательное для тела	Масло антицеллюлитное	
	Массовая доля компонента, %			
Эфирные масла:				
- розового дерева	0,5	0,5	-	-
- апельсина	0,25	-	1,0	1,0
- пачули	0,25	-	-	-
- лимона	-	0,3	1,0	1,0
- лаванды	-	0,2	-	-
- грейпфрута	-	-	1,0	1,0
Экстракт морских водорослей	-	-	3,0	3,0
Лецитин соевый	-	-	0,3	0,3
Витамин Е	0,05	0,05	0,05	0,05
Масло подсолнечное высокоолеиновое	до 100	до 100	до 100	до 100
Показатели качества и безопасности				
Показатель	Норма по ТУ, ТР/ТС	Результаты испытаний		
Внешний вид	Свойственный изделию данного наименования	Однородная маслообразная жидкость	Однородная маслообразная жидкость	Однородная маслообразная жидкость
Цвет	-/-	Светло-жёлтый	Светло-жёлтый	Светло-жёлтый
Запах	-/-	Цветочно-цитрусовый	Цветочно-цитрусовый	Цитрусовый
рН	5,0-9,0	6,17	6,25	6,43
Токсичные элементы:	мг/кг, не более:			
- мышьяк	5,0	менее 5,0	менее 5,0	менее 5,0
- ртуть	1,0	менее 1,0	менее 1,0	менее 1,0
- свинец	5,0	менее 5,0	менее 5,0	менее 5,0
Микробиологические показатели:	КОЕ в 1 г, не более:			
- общее кол-во МАФАНМ	10 ³	менее 10	менее 10	менее 10
- плесени	10 ²	отсутствие	отсутствие	отсутствие
- <i>C. albicans</i>	не допускается в 0,1г	отсутствие	отсутствие	отсутствие
- <i>E. coli</i>	-/-	отсутствие	отсутствие	отсутствие
- <i>S. aureus</i>	-/-	отсутствие	отсутствие	отсутствие
- <i>P. aeruginosa</i>	-/-	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Кожно-раздражающее действие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Сенсибилизирующее действие	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие

Вывод: косметические продукты соответствуют требованиям технических условий и ТР/ТС 009/2011.

3. ОЦЕНКА ЭКОНОМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА

В качестве абсолютного показателя экономической эффективности на предприятии рассматривается прибыль, или маржинальный доход.

В таблице 3.1 представлен расчёт прибыли от реализации разработанных смесей масел наливом на 1 тонну.

Таблица 3.1. Расчёт прибыли от реализации смесей масел.

Ассортимент смесей масел	Себестоимость 1 тонны, руб. (по состоянию на 11.2015 г.)	Цена реализации 1 тонны наливом, руб.	Прибыль от реализации наливом 1 тонны смеси, руб.
Смеси льняного и оливкового масел			
90:10	146000	182500	36500
75:25	185000	231250	46250
50:50	250000	312500	62500
25:75	315000	393750	78750
10:90	354000	442500	88500
Смеси льняного и подсолнечного высокоолеинового масел			
90:10	116000	145000	29000
75:25	110000	137500	27500
50:50	100000	125000	25000
25:75	90000	112500	22500
10:90	84000	105000	21000

Таким образом, ожидаемый экономический эффект от реализации нефасованных смесей пищевых растительных масел составляет от 21000 до 88500 руб. на 1 тонну смеси масел, или в сумме 437500 руб. на 10 т продукции.

Расчёт прибыли предприятия от реализации косметических масел производили на основе калькуляций затрат на производство и фасовку продукции, а также цены спроса (табл.3.2-3.5). Ожидаемый экономический эффект от реализации косметических средств по разработанным рецептурам четырёх наименований составляет 278320 руб. на 1000 шт. готовой продукции.

Таблица 3.2. Калькуляция на готовую продукцию «Масло антицеллюлитное»
200 мл, и/к (1000 шт).

Состав (наименование)	Норма	Ед. изм.	Цена, руб	Стоимость, руб	Доля в переменных, %
Сырье				20 368,67	44,23
Витамин Е (а-токоферола ацетат)	0,0930000	кг	2 320,00	215,76	0,47
Лецитин (лецифлор)	0,5560000	кг	356,00	197,94	0,43
Масло подсолнечное высокоолеиновое	175,145000	кг	79,00	13836,46	30,05
Масло эфирное апельсина	1,8540000	кг	845,60	1567,74	3,40
Масло эфирное грейпфрута	0,3710000	кг	2 963,00	1099,27	2,39
Масло эфирное лимона	1,8540000	кг	1 156,40	2143,97	4,66
Экстракт ламинарии масляный	2,7820000	кг	235,00	653,77	1,42
Экстракт фукуса масляный	2,7820000	кг	235,00	653,77	1,42
Основные				25 057,54	54,41
Инструкция цветная	1,0030000	тыс. шт	503,60	505,11	1,10
Крышка с капельницей	1,0010000	тыс. шт	4 775,00	4779,78	10,38
Пачка	1,0010000	тыс. шт	3 220,00	3223,22	7,00
Флакон плоский 200 мл	1,0010000	тыс. шт	15 581,00	15596,58	33,87
Этикетка	1,0030000	тыс.шт.	950,00	952,85	2,07
Вспомогательные				623,89	2,83
Гофрокороб	63,0000000	шт	15,00	945,00	2,05
Дно к гофрокоробу	63,0000000	шт	5,00	315,00	0,68
Скотч	1,0000000	шт	42,65	42,65	0,09
Итого:				46 050,10	

НА 1 ШТ.

Сырье	Основные	Вспомогательные	Переменные	Цена спроса	Марж.доход
руб.	руб.	руб.	руб.	руб.	руб.
20,37	25,06	0,62	46,05	120,00	73,95

Таким образом, прибыль от реализации 1000 шт. готовой продукции «Масло антицеллюлитное» 200 мл, и/к составит 73950 руб (рентабельность 160,59%).

Таблица 3.3. Калькуляция на готовую продукцию «Масло для тела «Антистресс»»
200 мл, и/к (1000 шт).

Состав (наименование)	Норма	Ед. изм.	Цена, руб	Стоимость, руб	Доля в переменных, %
Сырье				29 304,91	53,13
Витамин Е (а-токоферола ацетат)	0,0942633	кг	2 320,00	218,69	0,40
Масло подсолнечное высокоолеиновое	187,1384813	кг	79,00	14783,94	26,80
Масло эфирное ванили	0,4699475	кг	7457,50	3504,63	6,35
Масло эфирное жасмина	0,4699475	кг	11000,00	5169,42	9,37
Масло эфирное нероли	0,9380375	кг	6 000,00	5628,23	10,20
Основные	187,1384813			24 547,03	44,51
Инструкция цветная	1,0030000	тыс. шт	503,60	505,11	0,92
Крышка с капельницей	1,0010000	тыс. шт	4 775,00	4779,78	8,67
Пачка	1,0010000	тыс. шт	2 710,00	2712,71	4,92
Флакон плоский 200 мл	1,0010000	тыс. шт	15 581,00	15596,58	28,28
Этикетка	1,0030000	тыс. шт	950,00	952,85	1,73
Вспомогательные				1302,65	2,36
Гофрокороб	63,0000000	шт	15,00	945,00	1,71
Дно к гофрокоробу	63,0000000	шт	5,00	315,00	0,57
Скотч	1,0000000	шт	42,65	42,65	0,08
Итого:				55 154,59	

НА 1 ШТ.

Сырье	Основные	Вспомогательные	Переменные	Цена спроса	Марж. доход
руб.	руб.	руб.	руб.	руб.	руб.
29,30	24,55	1,30	55,15	120,00	64,85

Таким образом, прибыль от реализации 1000 шт. готовой продукции «Масло для тела «Антистресс»» 200 мл, и/к составит 64850 руб (рентабельность 117,57%).

Таблица 3.4. Калькуляция на готовую продукцию
«Масло массажное для нормальной кожи» 200 мл, и/к (1000 шт).

Состав (наименование)	Норма	Ед. изм.	Цена, руб	Стоимость, руб	Доля в переменных, %
Сырье				25 524,38	49,68
Витамин Е (а-токоферола ацетат)	0,0942633	кг	2 320,00	218,69	0,43
Масло подсолнечное высокоолеиновое	187,1384813	кг	79,00	14783,94	28,78
Масло эфирное апельсина	0,4699475	кг	845,60	397,39	0,77
Масло эфирное пачули	0,4699475	кг	6700,00	3148,65	6,13
Масло эфирное розового дерева	0,9380375	кг	7 436,50	6975,72	13,58
Основные	187,1384813			24 547,03	47,78
Инструкция цветная	1,0030000	тыс. шт	503,60	505,11	0,98
Крышка с капельницей	1,0010000	тыс. шт	4 775,00	4779,78	9,30
Пачка	1,0010000	тыс. шт	2 710,00	2712,71	5,28
Флакон плоский 200 мл	1,0010000	тыс. шт	15 581,00	15596,58	30,36
Этикетка	1,0030000	тыс. шт	950,00	952,85	1,85
Вспомогательные				1302,65	2,54
Гофрокороб	63,0000000	шт	15,00	945,00	1,84
Дно к гофрокоробу	63,0000000	шт	5,00	315,00	0,61
Скотч	1,0000000	шт	42,65	42,65	0,08
Итого:				51 374,06	

НА 1 ШТ.

Сырье	Основные	Вспомогательные	Переменные	Цена спроса	Марж. доход
руб.	руб.	руб.	руб.	руб.	руб.
25,52	24,55	1,30	51,37	120,00	68,63

Таким образом, прибыль от реализации 1000 шт. готовой продукции «Масло массажное для нормальной кожи» 200 мл, и/к составит 68630 руб (рентабельность 133,58%).

Таблица 3.5. Калькуляция на готовую продукцию
«Масло питательное для тела» 200 мл, и/к (1000 шт).

Состав (наименование)	Норма	Ед.изм.	Цена, руб	Стоимость, руб	Доля в переменных, %
Сырье				23 263,87	47,37
Витамин Е (а-токоферола ацетат)	0,0942633	кг	2 320,00	218,69	0,45
Масло подсолнечное высокоолеиновое	186,3874056	кг	79,00	14724,61	29,98
Масло эфирное лаванды	0,3733566	кг	1960,00	731,78	1,49
Масло эфирное лимона	0,5600349	кг	1156,40	647,62	1,32
Масло эфирное розового дерева	0,9333915	кг	7 436,50	6941,17	14,13
Основные	186,3874056			24 547,03	49,98
Инструкция цветная	1,0030000	тыс. шт	503,60	505,11	1,03
Крышка с капельницей	1,0010000	тыс. шт	4 775,00	4779,78	9,73
Пачка	1,0010000	тыс. шт	2 710,00	2712,71	5,52
Флакон плоский 200 мл	1,0010000	тыс. шт	15 581,00	15596,58	31,76
Этикетка	1,0030000	тыс. шт	950,00	952,85	1,94
Вспомогательные				1302,65	2,65
Гофрокороб	63,0000000	шт	15,00	945,00	1,92
Дно к гофрокоробу	63,0000000	шт	5,00	315,00	0,64
Скотч	1,0000000	шт	42,65	42,65	0,09
Итого:				49 113,54	

НА 1 ШТ.

Сырье	Основные	Вспомогательные	Переменные	Цена спроса	Марж.доход
руб.	руб.	руб.	руб.	руб.	руб.
23,26	24,55	1,30	49,11	120,00	70,89

Таким образом, прибыль от реализации 1000 шт. готовой продукции «Масло питательное для тела» 200 мл, и/к составит 70890 руб (рентабельность 144,33%).

Средние показатели по ассортименту: прибыль от реализации 1000 шт. готовой продукции – 69580 руб., рентабельность – 139%).

ВЫВОДЫ

1. На основании проведённых исследований кинетики окисления растительных масел расширены научные представления о закономерностях процесса окислительной деструкции. Выявлена особенность динамики окисления льняного масла по сравнению с подсолнечным традиционным и подсолнечным высокоолеиновым, заключающаяся в опережающем росте показателя «анизидиновое число» во всём изучаемом интервале температур.
2. По результатам изучения температурной зависимости скорости окисления растительных масел разработаны рекомендации по условиям производства: для достижения большей оксистабильности масел температурный режим для льняного масла не должен превышать 60°C, для подсолнечных – не выше 80°C. При дальнейшем повышении температуры скорость образования вторичных продуктов окисления, ухудшающих потребительские свойства масел, значительно возрастает.
3. На основании кинетических исследований и дегустационного анализа органолептических свойств льняного масла в процессе окисления обозначена целесообразность введения значения $totox=10$ в качестве нормативного показателя для данного вида пищевого масла.
4. Сконструированы композиции льняного масла с оливковым и подсолнечным высокоолеиновым маслами, предназначенные для профилактического питания. Ассортимент представлен смесями масел в различных соотношениях – с содержанием льняного масла от 10 до 90%, среди которых присутствуют смеси как с высоким содержанием эссенциальной линоленовой кислоты, так и обладающие повышенной оксистабильностью и коммерчески интересными сроками годности готовой продукции.
5. В результате исследований антирадикальных и антиоксидантных свойств эфирных масел экспериментально обоснована возможность их применения в качестве натуральных антиоксидантов для косметических масел.

6. Выявлена высокая, сопоставимая с бутилокситолуолом, антирадикальная активность эфирных масел гвоздичного дерева и душицы обыкновенной.
7. На основе композиции эфирных масел и подсолнечного традиционного (подсолнечного высокоолеинового) масла разработаны оксистабильные рецептуры косметического масла для тела «Антистресс», обладающие высокими потребительскими и функциональными свойствами.
8. Оптимизированы рецептуры косметических масел (масло массажное для нормальной кожи, масло питательное для тела, масло антицеллюлитное) с точки зрения импортозамещения основного сырья (растительных масел) и повышения оксистабильности готовой продукции.
9. Установлено, что разработанные и оптимизированные рецептуры косметических продуктов соответствуют требованиям ТУ и ТР/ТС 009/2011.
10. Разработан пакет технической документации на разработанные смеси пищевых масел (ТУ, ТИ), технологическая инструкция на производство масел косметических.
11. Разработанные композиции пищевых растительных масел выполняют социальную функцию уменьшения дефицита ω -3 жирных кислот в рационе населения.
12. Ожидаемый экономический эффект от реализации нефасованных смесей пищевых растительных масел составляет 437500 руб. на 10 т продукции.
13. Ожидаемый экономический эффект от реализации косметических средств по разработанным рецептурам четырёх наименований составляет 278320 руб. на 1000 шт. готовой продукции.

Исследования по теме диссертации имеют широкие дальнейшие перспективы, связанные с конструированием оксистабильных композиций различных видов растительных масел пищевого и косметического назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guillen M.D., Cabo N. 2002. Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chem.* 77:503–10.
2. Silva F.A.M., Borges F., Ferreira M.A. 2001. Effects of phenolic propyl esters on the oxidative stability of refined sunflower oil. *J. Agric. Food Chem.* 49:3936–41.
3. Hamilton R.J. 1994. The chemistry of rancidity in foods. In: Allen J.C., Hamilton R.J., editors. *Rancidity in foods*. 3rd ed. London: Blackie Academic & Professional. p. 1–21.
4. Korycka-Dahl M.B., Richardson T. 1978. Activated oxygen species and oxidation of food constituents. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 10:209–40.
5. Girotti A.W. 1998. Lipid hydroperoxide generation, turnover, and effector action in biological systems. *J. Lipid Res.* 39:1529–42.
6. Merkel P.B., Kearns D.R. 1972. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. An experimental and theoretical study of electronic to vibrational energy transfer. *JACS.* 94:7244–53.
7. Long C.A., Kearns D.R. 1975. Radiationless decay of singlet molecular oxygen in solution. II. Temperature dependence and solvent effects. *JACS.* 97:2018–20.
8. Halliwell B., Gutteridge J.M.S. 2001. *Free radicals in biology and medicine*. 3rd ed. New York: Oxford Univ. Press Inc.
9. Azzi A., Davies K.J.A., Kelly F. 2004. Free radical biology-terminology and critical thinking. *FEBS Lett.* 558:3-6.
10. Schuler P. 1990. Natural antioxidants exploited commercially. In: Hudson B.J.F., editor. *Food antioxidants*. New York: Elsevier Applied Science. p. 99-170.
11. Frankel E.N., Huang S.W., Prior E., Aeschbach R. 1996. Evaluation of antioxidant activity of rosemary extracts, carnosol and carnosic acid in bulk vegetable oils and fish oils and their emulsions. *J. Sci. Food Agric.* 72:201-8.
12. Cuvelier M.E., Bondet E., Berset C. 2000. Behavior of phenolic antioxidants in a partitioned medium: structure-activity relationship. *JAOCs.* 77:819-23.

13. Samotyja U., Malecka M. 2007. Effects of blackcurrant seeds and rosemary extracts on oxidative stability of bulk and emulsified lipid substrates. *Food Chem.* 104:317-23.
14. Decker E.A. 2002. Antioxidant mechanisms. In: Akoh C.C., Min D.B., editors. *Food lipids*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. p.517-42.
15. Choe E., Min D.B. 2005. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *J. Food Sci.* 70:142-59.
16. Min D.B., Boff J.M. 2002. Lipid oxidation of edible oil. In: Akoh C.C., Min D.B., editors. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc. p. 335-64.
17. Wagner B.A., Buettner G.R., Burns C.P. 1994. Free radical-mediated lipid peroxidation in cells: oxidizability is a function of cell lipid bis-allylic hydrogen content. *Biochemistry.* 33:4449-53.
18. Aidos I., Lourenco S., van der Padt A., Luten J.B., Boom R.M. 2002. Stability of crude herring oil produced from fresh byproducts: influence of temperature during storage. *J. Food Sci.* 67:3314–20.
19. Velasco J., Andersen M.L., Skibsted L.H. 2003. Evaluation of oxidative stability of vegetable oils by monitoring the tendency to radical formation. A comparison of electron spin resonance spectroscopy with the Rancimat method and differential scanning calorimetry. *Food Chem.* 77:623–32.
20. Frankel E.N. 1985. Chemistry of autoxidation: mechanism, products and flavor significance. In: Min D.B., Smouse T.H., editors. *Flavor chemistry of fats and oils*. Champaign, Ill.: American Oil Chemists' Society. p. 1–34.
21. Hiatt R., Mill T., Irwin K.C., Mayo T.R., Gould C.W., Castleman J.K. 1968. Homolytic decomposition of hydroperoxides. *J. Org. Chem.* 33:1416–41.
22. Steenson D.F.M., Lee J.H., Min D.B. 2002. Solid-phase microextraction of volatile soybean oil and corn oil compounds. *J. Food Sci.* 67:71–6.
23. Vaisey-Genser M., Malcomson L.J., Przybylski R., Eskin N.A.M. 1999. Consumer acceptance of stored canola oils in canola. 12th Project report research on canola, seed, oil meal. Canada Canola Council. Canada. p. 189–202.

24. Warner K., Evans C.D., List G.R., Dupuy H.P., Wadsworth J.I., Goheen G.E. 1978. Flavor score correlation with pentanal and hexanal contents of vegetable oil. *JAOCS*. 55:252–6.
25. Przybylski R., Eskin N.A.M. 1995. Methods to measure volatile compounds and the flavor significance of volatile compounds. In: Warner K., Eskin N.A.M., editors. *Methods to assess quality and stability of oils and fat-containing foods*. Champaign, Ill.: American Oil Chemists' Society. p. 107–33.
26. Choe E. 1997. Effects of heating time and storage temperature on the oxidative stability of heated palm oil. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29:407–11.
27. Heinonen M., Haila K., Lampi A.M., Piironen V. 1997. Inhibition of oxidation in 10% oil-in-water emulsions by β -carotene with α - and γ -tocopherols. *JAOCS*. 74:1047–52.
28. Min D.B., Bradley G.D. 1992. Fats and oils: flavors. In: Hui Y.H., editor. *Wiley encyclopedia of food science and technology*. New York: John Wiley & Sons. p. 828–32.
29. Kellogg E.W., Fridovich I. 1975. Superoxide, hydrogen peroxide, and singlet oxygen in lipid peroxidation by a xanthine oxidase system. *J. Biol. Chem.* 250:8812–7.
30. Kochevar I.E., Redmond R.W. 2000. Photosensitized production of singlet oxygen. *Methods Enzymol.* 319:20–8.
31. Chen Y., Xu S., Li L., Zhang M., Shen J., Shen T. 2001. Active oxygen generation and photooxygenation involving temporin (*m*-THPC). *Dyes Pigments*. 51:63–9.
32. Foote C. 1976. Photosensitized oxidation and singlet oxygen: consequences in biological systems. In: Pryor W.A., editor. *Free radicals in biology*. New York: Academic Press. p. 85–133.
33. Rawls H.R., Van Santen P.J. 1970. A possible role for singlet oxidation in the initiation of fatty acid autoxidation. *JAOCS*. 47:121–5.
34. Lee E.C., Min D.B. 1988. Quenching mechanism of beta-carotene on the chlorophyll-sensitized photooxidation of soybean oil. *J. Food Sci.* 53:1894–5.

35. Gollnick K. 1978. Mechanism and kinetics of chemical reactions of singlet oxygen with organic compounds. In: Ranby B., Rabek J.F., editors. Singlet oxygen. New York: John Wiley & Sons. p. 111–34.
36. Skovsen E., Snyder J.W., Manbert J.D.C., Ogilby P.R. 2005. Lifetime and diffusion of singlet oxygen in a cell. *J. Phys. Chem. B.* 109:8570-3.
37. Min D.B., Callison A.L., Lee H.O. 2003. Singlet oxygen oxidation for 2-pentylfuran and 2-pentenylfuran formation in soybean oil. *J. Food Sci.* 68:1175–8.
38. Chang S.S., Smouse Y.H., Krishnamurthy R.G., Mookherjee B.D., Reddy R.B. 1966. Isolation and identification of 2-pentyl-furan as contributing to the reversion flavour of soybean oil. *Chem. Ind.* 11:1926–7.
39. Smouse T.H., Chang S.S. 1967. A systematic characterization of the reversion flavor of soybean oil. *JAOCS.* 44:509–14.
40. Ho C.T., Smagula M.S., Chang S.S. 1978. The synthesis of 2-(1-pentenyl) furan and its relationship to the reversion flavor of soybean oil. *JAOCS.* 55:233–7.
41. Smagula M.S., Ho C.T., Chang S.S. 1979. The synthesis of 2-(2-pentenyl) furans and their relationship to the reversion flavor of soybean oil. *JAOCS.* 56:516–9.
42. Chang S.S., Shen G.H., Tang J., Jin Q.Z., Shi H., Carlin J.T., Ho C.T. 1983. Isolation and identification of 2-pentenylfurans in the reversion flavor of soybean oil. *JAOCS.* 60:553–7.
43. Choe E., Min D.B. 2007. Chemistry of deep-fat frying oils. *J. Food. Sci.* 72(5): R77-86.
44. Kim I.-H., Kim C.-J., Kim D.-H. 1999. Physicochemical properties of methyl linoleate oxidized at various temperatures. *Korean J. Food Sci. Technol.* 31:600-5.
45. Bastida S., Sanchez-Muniz F.J. 2001. Thermal oxidation of olive oil, sunflower oil and a mix of both oils during forty discontinuous domestic frying of different foods. *Food Sci. Technol.* 7:15-21.
46. Navar W.W., 1996. Lipids. Chp. 5. In: Fennema O.R., editor. *Food Chemistry*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker. p.226-319.

47. Moreira R.G., Castell-Perez M.E., Barrufet M.A. 1999. Frying oil characteristics. In: Deep-fat frying; Fundamentals and applications. A Chapman & Hall Food Science Book. Gaithersburg, Md.: Aspen Publication. p.33-74.
48. Niki E. 2004. Antioxidants and atherosclerosis. *Biochem. Soc. Trans.* 32:156–9.
49. Engeseth N.J., Klein B.P., Warner K. 1987. Lipoxygenase isoenzymes in soybeans: effects on crude oil quality. *J. Food Sci.* 52:1015–9.
50. Wang Y.J., Miller L.A., Addis P.B. 1991. Effect of heat inactivation of lipoxygenase on lipid oxidation in lake herring (*Coregonus artedii*). *JAOCS.* 68:752–7.
51. Belitz H.D., Grosch W. 1999. Food chemistry. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag. p 199–200.
52. Parker T.D., Adams D.A., Zhou K., Harris M., Yu L. 2003. Fatty acid composition and oxidative stability of cold-pressed edible seed oils. *J. Food Sci.* 68:1240–3.
53. Martin-Polvillo M., Marquez-Ruiz G., Dobarganes M.C. 2004. Oxidative stability of sunflower oils differing in unsaturation degree during long-term storage at room temperature. *JAOCS.* 81:577–83.
54. Tan C.P., Che Man Y.B., Selamat J., Yusoff M.S.A. 2002. Comparative studies of oxidative stability of edible oils by differential scanning calorimetry and oxidative stability index methods. *Food Chem.* 76:385–9.
55. Evans C.D., List G.R., Moser H.A., Cowan J.C. 1973. Long-term storage of soybean and cottonseed salad oils. *JAOCS.* 50:218–22.
56. Liu Q., Singh S., Green A. 2002. High-oleic and high-stearic cottonseed oils: nutritionally improved cooking oils developed using gene silencing. *J. Am. Coll. Nutr.* 21:205S–11S.
57. Vever-Bizet C., Dellinger M., Brault D., Rougee M., Bensasson R.V. 1989. Singlet molecular oxygen quenching by saturated and unsaturated fatty-acids and by cholesterol. *Photochem. Photobiol.* 50:321–5.
58. Jung M.Y., Yoon S.H., Min D.B. 1989. Effects of processing steps on the contents of minor compounds, and oxidation stability of soybean oil. *JAOCS.* 66:118–20.

59. Krygier K., Platek T. 1999. Comparison of pressed and extracted rapeseed oils characteristics. Proceedings of the 10th International Rapeseed Congress. Canberra, Australia. <http://www.regional.org.au/au/gcirc/6/641.htm>
60. Crowe T.D., White P.J. 2003. Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon dioxide. *JAOCS*. 80:575–8.
61. Yen G.C., Shyu S.L. 1989. Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperatures. *Food Chem.* 31:215–24.
62. Lee Y.C., Oh S.W., Chang J., Kim I.H. 2004. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared from safflower seed roasted with different temperatures. *Food Chem.* 84:1–6.
63. Shahidi F., Spurvey S.A. 1996. Oxidative stability of fresh and heated-processed dark and light muscles of mackerel (*Scomber scombrus*). *J. Food Lipids*. 3:13–25.
64. St. Angelo A.J. 1996. Lipid oxidation in foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 36:175–224.
65. Velasco J., Dobarganes C. 2002. Oxidative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104:661–76.
66. Marquez-Ruiz G., Martin-Polvillo M., Dobarganes M.C. 1996. Quantitation of oxidized triglyceride monomers and dimers as a useful measurement for early and advanced stages of oxidation. *Grasaa Aceites*. 47:48–53.
67. Rahmani M., Saari Csallany A. 1998. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil. *JAOCS*. 75:837–43.
68. Yang W.T.S., Min D.B. 1994. Chemistry of singlet oxygen oxidation of foods. In: Ho C.T., Hartmand T.G., editors. *Lipids in food flavors*. Washington D.C.: American Chemical Society. p.15–29.
69. Sattar A., DeMan J.M., Alexander J.C. 1976. Effect of wavelength on light-induced quality deterioration of edible oils and fats. *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 9:108–13.
70. Pascall M.A., Harte B.R., Giacini J.R., Gray J.I. 1995. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV-absorber in the packaging material. *J. Food Sci.* 60:1116–9.

71. Azeredo H.M.C., Faria J.A.F., Silva M.A.A.P. 2003. The efficiency of TBHQ, β -carotene, citric acid, and tinuvin 234 on the sensory stability of soybean oil packaged in PET bottles. *J. Food Sci.* 68:302–6.
72. Andersson K. 1998. Influence of reduced oxygen concentrations on lipid oxidation in food during storage [Ph.D thesis]. Chalmers Reproservice, Sweden: Chalmers University of Technology and the Swedish Institute for Food and Biotechnology.
73. Min D.B., Wen J. 1983. Effects of dissolved free oxygen on the volatile compounds of oil. *J. Food Sci.* 48:1429–30.
74. Aho L., Wahlroos O. 1967. A comparison between determinations of the solubility of oxygen in oils by exponential dilution and chemical methods. *JAOCS.* 66:464–9.
75. Przybylski T., Eskin N.A.M. 1988. A comparative study on the effectiveness of nitrogen or carbon dioxide flushing in preventing oxidation during the heating of oil. *JAOCS.* 65:629–33.
76. Kacyn L.J., Saguy I., Karel M. 1983. Kinetics of oxidation of dehydrated food at low oxygen pressures. *J. Food Proc. Preserv.* 7:161–78.
77. Labuza T.P. 1971. Kinetics of lipid oxidation in foods. *CRC Crit. Rev. Food Technol.* 2:355–405.
78. Karel M. 1992. Kinetics of lipid oxidation. In: Schwarzberg H.G., Hartel R.W., editors. *Physical chemistry of foods*. New York: Marcel Dekker. p.651–68.
79. Andersson K., Lingnert H. 1999. Kinetic studies of oxygen dependence during initial lipid oxidation in rapeseed oil. *J. Food Sci.* 64:262–6.
80. Kanavouras A., Cert A., Hernandez R.J. 2005. Oxidation of olive oil under still air. *Food Sci. Technol. Inter.* 11:183–9.
81. Brimberg U.I., Kamal-Eldin A. 2003. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of pro-oxidants, antioxidants and synergists. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105:83–91.
82. Kim I., Choe E. 2005. Effects of bleaching on the properties of roasted sesame oil. *J. Food Sci.* 70:C48–52.
83. Miyashita K., Takagi T. 1986. Study on the oxidative rate and prooxidant activity of free fatty acids. *JAOCS.* 63:1380–4.

84. Mistry B.S., Min D.B. 1987a. Effects of fatty acids on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.* 52:831–2.
85. Mistry B.S., Min D.B. 1987b. Isolation of sn-a-monolinolein from soybean oil and its effects on oil oxidative stability. *J. Food Sci.* 52:786–90.
86. Mistry B.S., Min D.B. 1988. Prooxidant effects of monoglycerides and diglycerides in soybean oil. *J. Food Sci.* 53:1896–7.
87. MAFF. 1997. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food of United Kingdom. Food surveillance information sheet 138. Metals in cold-pressed oils. <http://archive.food.gov.uk/maff>
88. Sleeter R.T. 1981. Effect of processing on quality of soybean oil. *JAOCS.* 58:239–47.
89. Leonardis A.D., Macciola V. 2002. Catalytic effect of the Cu(II)- and Fe(III)-cyclohexanebutyrates on olive oil oxidation measured by Rancimat. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104:156–60.
90. Jadhav S.J., Nimbalkar S.S., Kulkarni A.D., Madhavi D.L. 1996. Lipid oxidation in biological and food systems. In: Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K., editors. *Food antioxidants*. New York: Marcel Dekker. p.5–64.
91. Benjelloun B., Talou T., Delmas M., Gaset A. 1991. Oxidation of rapeseed oil: effect of metal traces. *JAOCS.* 68:210–1.
92. Mei L., McClements D.J., Wu J., Decker E.A. 1998. Iron-catalyzed lipid oxidation in emulsions as affected by surfactant, pH, and NaCl. *Food Chem.* 61:307–12.
93. Keceli T., Gordon M.H. 2002. Ferric ions reduce the antioxidant activity of the phenolic fraction of virgin olive oil. *J. Food Sci.* 67:943–7.
94. Shiota M., Uchida T., Oda T., Kawakami H. 2006. Utilization of lactoferrin as an iron-stabilizer for soybean and fish oil. *J. Food Sci.* 71:C120–3.
95. Yoon S.H., Min D.B., Yeo Y.K., Horrocks L.A. 1987. Analyses of phospholipids in soybean oils by HPLC. *Korean J. Food Sci. Tech.* 19:66–8.
96. Lyberg A.-M., Fasoli E., Adlercreutz. 2005. Monitoring the oxidation of docosahexaenoic acid in lipids. *Lipids.* 40:969–79.

97. Yen G.C. 1990. Influence of seed roasting process on the changes in composition and quality of sesame (*Sesame indicum*) oil. *J. Sci. Food Agric.* 50:563-70.
98. Koidis A., Boskou D. 2006. The contents of proteins and phospholipids in cloudy (veiled) virgin olive oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 108:323-8.
99. Sugino H., Ishikawa M., Nitoda T., Koketsu M., Juneja L.R., Kim M., Yamamoto T. 1997. Antioxidative activity of egg yolk phospholipids. *J. Agric. Food Chem.* 45:551-4.
100. Lee J. 2007. Effects of phospholipid on the photooxidation and photosensitized oxidation of canola oil. [DPhil diss.]. Inha Univ. 112 p. Available from: Inha Univ., Incheon, South Korea.
101. King M.F., Boyd L.C., Sheldon B.W. 1992. Effects of phospholipids on lipid oxidation of a salmon oil model system. *JAOCS.* 69:237-42.
102. Yoon S.H., Min D.B. 1987. Roles of phospholipids in the flavor stability of soybean oil. *Korean J. Food Sci. Tech.* 19:23-8.
103. Salvador M.D., Aranda F., Gomez-Alonso S., Fregapane G. 2001. Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chem.* 74:267-74.
104. Psomiadou E., Tsimidou M. 2002. Stability of virgin olive oil. 2. Photo-oxidation studies. *J. Agric. Food Chem.* 50:722-7.
105. Fakourelis N., Lee E.C., Min D.B. 1987. Effects of chlorophyll and β -carotene on the oxidation stability of olive oil. *J. Food Sci.* 52:234-6.
106. Whang K., Peng I.C. 1988. Electron paramagnetic resonance studies of the effectiveness of myoglobin and its derivatives as photosensitizers in singlet oxygen generation. *J. Food Sci.* 53:1863-5, 1893.
107. Gutierrez-Rosales F., Garrido-Fernandez J., Gallardo-Guerrero L., Gandul-Rojas B., Minguez-Mosquera M.I. 1992. Action of chlorophylls and the stability of virgin olive oil. *JAOCS.* 69:866-71.
108. Endo Y., Usuki R., Kaneda T. 1984. Prooxidant activities of chlorophylls and their decomposition products on the photooxidation of methyl linoleate. *JAOCS.* 61:781-4.

109. Endo Y., Usuki R., Kaneda T. 1985. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. I. Comparison of the inhibitory effects. *JAOCS*. 62:1375–8.
110. Francisca G., Isabel M. 1992. Action of chlorophylls on the stability of virgin olive oil. *JAOCS*. 69:866–71.
111. Yoon S.H., Jung M.Y., Min D.B. 1988. Effects of thermally oxidized triglycerides on the oxidative stability of soybean oil. *JAOCS*. 65:1652–6.
112. Hahm T.S. 1988. Effects of initial peroxide contents on the oxidative stability of soybean oil to prevent environmental pollution. *J. Environ. Research*. 1:112–20.
113. Min D.B., Jung M.Y. 1989. Effects of minor components on the flavor stability of vegetable oils. In: Min D.B., Smouse T.H., editors., *Flavor chemistry of lipid foods*. Champaign, Ill.: AOCS Press. p. 242–64.
114. Buettner G.R. 1993. The pecking order of free radicals and antioxidants: lipid peroxidation, α -tocopherol and ascorbate. *Arch. Biochem. Biophys*. 300:535–43.
115. Halliwell B., Murcia M.A., Chirico S., Aruoma O.I. 1995. Free radicals and antioxidants in food and in vivo: What they do and how they work. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr*. 35:7–20.
116. Min D.B., Wen J. 1983. Effects of citric acid and iron levels on the flavor quality of oil. *J. Food Sci*. 48:791–3.
117. Al-Saqer J.M., Sidhu J.S., Al-Hooti S.N., Al-Amiri H.A., Al-Othman A., Al-Haji L., Ahmed N., Mansour I.B., Minal J. 2004. Developing functional foods using red palm olein. IV. Tocopherols and tocotrienols. *Food Chem*. 85:579–83.
118. Deiana M., Rosa A., Cao C.F., Pirisi F.M., Bandino G., Dessi M.A. 2002. Novel approach to study oxidative stability of extra virgin olive oils: importance of α -tocopherol concentration. *J. Agric. Food Chem*. 50:4342–6.
119. Mohamed H.M.A., Awatif I.I. 1998. The use of sesame oil unsaponifiable matter as a natural antioxidants. *Food Chem*. 62:269–76.
120. Reische D.W., Lillard D.A., Eitenmiller R.R. 2002. Antioxidants. In: Akoh C.C., Min D.B., editors. *Food lipids*. New York: Marcel Dekker. p.489–516.

121. Eidhin D.N., Burke J., O'Beirne. 2003. Oxidative stability of ω 3-rich camelina oil and camelina oil-based spread compared with plant and fish oils and sunflower spread. *J. Food Sci.* 68:345–53.
122. Morello J.R., Motilva M.J., Tovar M.J., Romero M.P. 2004. Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. *Food Chem.* 85:357–64.
123. Kamal-Eldin A., Appelqvist L.-A. 1996. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids.* 31:671–701.
124. Simic M.G. 1980. Kinetic and mechanistic studies of peroxy, vitamin E, and antioxidant free radicals by pulse radiolysis. In: Simic M.G., Karel M., editors. *Autoxidation in food biological systems*. New York: Plenum Press. p.17–26.
125. Liebler D.C., Baker P.F., Kaysen K.L. 1990. Oxidation of vitamin E: evidence for competing autoxidation and peroxy radical trapping reaction of the tocopheroxyl radical. *JACS.* 112:6995–7000.
126. Yanishlieva N.V., Kamal-Eldin A., Marinova E.M., Toneva A.G. 2002. Kinetics of antioxidant action of α - and γ -tocopherols in sunflower and soybean triacylglycerols. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104:262–70.
127. Suzuki K, Nishioka A. 1993. Behavior of chlorophyll derivatives in canola oil processing. *JAOCS.* 70:837–41.
128. Przybylski R. 2001. Canola oil: physical and chemical properties. *Canola Council of Canada*. pp. 1–12.
129. Kamal-Eldin A., Andersson R. 1997. A multivariate study of the correlation between tocopherol content and fatty acid composition in vegetable oils. *JAOCS.* 74:375–80.
130. Gutierrez F., Arnaud T., Garrido A. 2001. Contribution of polyphenols to the oxidative stability of virgin olive oil. *J. Sci. Food Agric.* 81:1463–70.
131. Choe E., Lee J. 1998. Thermooxidative stability of soybean oil, beef tallow and palm oil during frying of steamed noodles. *Korean J. Food Sci. Technol.* 30:288–92.
132. Drinda H., Baltes W. 1999. Antioxidant properties of lipoic and dihydrolipoic acid in vegetable oils and lard. *Z. Lebensm. Unters For.* 4:270–6.

133. Jung M.Y., Min D.B. 1990. Effects of α -, γ -, and δ -tocopherols on the oxidative stability of soybean oil. *J. Food Sci.* 55:1464–5.
134. Cillard J., Cillard P., Cormier M. 1980. Effect of experimental factors on the prooxidant behavior of α -tocopherol. *JAOCS.* 57:255–61.
135. Terao J., Matsushita S. 1986. The peroxidizing effect of α -tocopherol on autoxidation of methyl linoleate in bulk phase. *Lipids.* 21:255–60.
136. Bowry V.W., Stocker R. 1993. Tocopherol-mediated peroxidation. The prooxidant effect of vitamin E on the radical-initiated oxidation on human low-density lipoprotein. *JACS.* 115:6029–44.
137. Yamamoto Y. 2001. Role of active oxygen species and antioxidants in photoaging. *J. Dermatol. Sci.* 27 Suppl. 1:1–4.
138. Blekas G., Tsimidou M., Boskou D. 1995. Contribution of α -tocopherol to olive oil stability. *Food Chem.* 52:289–94.
139. Marinova E.M., Yanishlieva N.V. 1992. Effect of temperature on the antioxidative action of inhibitors in lipid autoxidation. *J. Sci. Food Agric.* 60:313–8.
140. Jung M.Y., Min D.B. 1992. Effects of oxidized α -, γ - and δ -tocopherols on the oxidative stability of purified soybean oil. *Food Chem.* 45:183–7.
141. Min D.B., Lee E.C. 1988. Factors affecting singlet oxygen oxidation of soybean oil. In: Charalambous G., editor. *Frontiers of flavor.* New York: Elsevier. p.473–98.
142. Jung M.Y., Choe E., Min D.B. 1991. Effects of α -, β -, γ -, and δ -tocopherols on the chlorophyll photosensitized oxidation of soybean oil. *J. Food Sci.* 56:807–15.
143. Mukai K., Daifuku K., Okabe K., Tanigaki T., Inoue K. 1991. Structure-activity relationship in the quenching reaction of singlet oxygen by tocopherol (vitamin E) derivatives and related phenols. Finding of linear correlation between the rates of quenching of singlet oxygen and scavenging of peroxy and phenoxy radicals in solution. *J. Org. Chem.* 56:4188–92.
144. Servili M., Montedoro G.F. 2002. Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104:602-13.
145. Papadopoulos G., Boskou D. 1991. Antioxidant effect of natural phenols on olive oil. *JAOCS.* 68:669-71.

146. Tsimidou M., Papadopoulos G., Boskou D. 1992. Phenolic compounds and stability of virgin olive oil- Part I. *Food Chem.* 45:141-4.
147. Garcia A., Ruiz-Mendez M.V., Romero C., Brenes M. 2006. Effect of refining on the phenolic composition of crude olive oils. *JAOCS.* 83:159-64.
148. Shahidi F., Wanasundara P.K.J. 1992. Phenolic antioxidants. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 32:67-103.
149. Zhou B., Wu L.M., Yang L., Liu Z.L. 2005. Evidence for alpha-tocopherol regeneration reaction of green tea polyphenols in SDS micelles. *Free Radical Bio Med.* 38:78-84.
150. Leonardis A.D., Macciola V., Di Rocco A. 2003. Oxidative stabilization of cold-pressed sunflower oil using phenolic compounds of the same seeds. *J. Sci. Food Agric.* 83:523-8.
151. Devi R.R., Jayalekshmy A., Arumughan C. 2007. Antioxidant efficacy of phytochemical extracts from defatted rice bran in the bulk oil system. *Food Chem.* 104:658-64.
152. Fki I., Allouche N., Sayadi S. 2005. The use of polyphenolic extract, purified hydroxytyrosol and 3,4-dihydroxyphenyl acetic acid from olive mill wastewater for the stabilization of refined oils: a potential alternative to synthetic antioxidants. *Food Chem.* 93:197–204.
153. Osborne H.T., Akoh C.C. 2003. Effects of natural antioxidants on iron-catalyzed lipid oxidation of structured lipid-based emulsions. *JAOCS.* 80:847–52.
154. Eliasson C., Kamal-Eldin A., Andersson R., Åman P. 2003. High-performance liquid chromatographic analysis of secoisolariciresinol diglucoside and hydroxycinnamic acid glucosides in flaxseed by alkaline extraction. *J. Chromatography A.* 1012:151-9.
155. Fukuda Y., Nagata M., Osawa T., Namiki M. 1986. Contribution of lignans analogues to antioxidative activity of refined unroasted sesame seed oil. *JAOCS.* 63:1027-31.

156. Lee J., Kim M., Choe E. 2007. Antioxidant activity of lignan compounds extracted from roasted sesame oil on the oxidation of sunflower oil. *Food Sci. Biotechnol.* 16(6):981-7.
157. Fukuda Y., Namiki M. 1988. Recent studies on sesame seed and oil. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi.* 35:552-60.
158. Yoshida H., Takagi S. 1997. Effects of seed roasting temperature and time on the quality characteristics of sesame (*Sesamum indicum*) oil. *J. Sci. Food Agric.* 75:19-26.
159. Yoshida H., Kirakawa Y., Takagi S. 2000. Roasting influences on molecular species of triacylglycerols in sesame seeds (*Sesamun indicum*). *J. Sci. Food Agric.* 80:1495-502.
160. Dachtler M., F. Van de Put H.M., Stijn F.V., Beindorff C.M., Fritsche J. 2003. On-line LC-NMR-MS characterization of sesame oil extracts and assessment of their antioxidant activity. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105:488-96.
161. Fukuda Y., Osawa T., Namiki M., Ozaki T. 1985. Studies on antioxidative substances in sesame seed. *Agric. Biol. Chem.* 49:301-6.
162. Osawa T., Nagata M., Namiki M., Fukuda Y. 1985. Sesamol, a novel antioxidant isolated from sesame seeds. *Agric. Biol. Chem.* 49:3351-2.
163. Kurechi T., Kikugawa K., Aoshima S. 1981. Studies on the antioxidants. XIV. Reaction of sesamol with hydrogen peroxide-peroxidase. *Chem. Pharm. Bull.* 29:2351-8.
164. Kikugawa K., Arai M., Kurechi T. 1983. Participation of sesamol in stability of sesame oil. *JAOCs.* 60:1528-33.
165. Kim J.Y., Choi D.S., Jung M.Y. 2003. Antiphotoxidative activity of sesamol in methylene blue and chlorophyll-sensitized photo-oxidation of oil. *J. Agric. Food Chem.* 51:3460-5.
166. Bonnie T.Y.P., Choo Y.M. 2000. Valuable minor constituents of commercial red palm olein: carotenoids, vitamin E, ubiquinone and sterols. *J. Oil Palm Res.* 12:14-24.
167. Beutner S., Bloedorn B., Frixel S., Blanco I.H., Hoffmann T., Martin H.-D., Mayer B., Noack P., Ruck C., Schmidt M., Schulke I., Sell S., Ernst H., Haremza S., Seybold G., Sies H., Stahl W., Walsh R. 2001. Quantitative assessment of antioxidant properties

- of natural colorants and phytochemicals: carotenoids, flavonoids, phenols and indigoids. The role of β -carotene in antioxidant functions. *J. Sci. Food Agr.* 81:559–68.
168. Foss B.J., Silwka H.-R., Partali V., Caedounel A.J., Zweier J.L., Lockwood S.F. 2004. Direct superoxide anion scavenging by a highly water-dispersible carotenoid phospholipids evaluated by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14:2807–12.
169. Miller N.J., Sampson J., Candeias L.P., Bramley P.M., Rice-Evans C.A. 1996. Antioxidant activities of carotenes and xanthophylls. *FEBS Lett.* 384:240–2.
170. Lee J.H., Ozcelik B., Min D.B. 2003. Electron donation mechanisms of β -carotene as a free radical scavenger. *J. Food Sci.* 68:861–5.
171. Haila K., Heinonen M. 1994. Action of β -carotene on purified rapeseed oil during light storage. *Food Sci. Technol.* 27:573–7.
172. Anguelova T., Warthesen J. 2000. Degradation of lycopene, β -carotene, and α -carotene during lipid peroxidation. *J. Food Sci.* 65:71–5.
173. Yuan Y.V., Kitts D.D. 1997. Endogenous antioxidants: role of antioxidant enzymes in biological systems. Chapt 15. In: Shahidi F., editor. *Natural antioxidants: chemistry, health effects and application*. Champaign, Ill.: AOCS Press. p.258-70.
174. Kumari D., Waller G.R. 1987. Antioxidative properties of arginine-xylose Maillard reaction products. *Proc. Okla Acad. Sci. Nutr.* 67:69-71.
175. Saito H., Ishihara K. 1997. Antioxidant activity and active sites of phospholipids as antioxidants. *JAOCs.* 74:1531-6.
176. Verhe R., Verleyen T., Van Hoed V., De Greyt W. 2006. Influence of refining of vegetable oils on minor components. *J. Oil Palm Res. (Special issue)*:168-79.
177. Canabate-Diaz B., Segura Carretero A., Fernandez-Gutierrez A., Belmonte Vega A., Garrido Frenich A., Martinez Vidal J.L., Duran Martos J. 2007. Separation and determination of sterols in olive oil by HPLS-MS. *Food Chem.* 102:593-8.
178. Yanishlieva N., Schiller H. 1983. Effect of sitosterol on autoxidation rate and product composition in a model lipid system. *J. Sci. Food Agric.* 35:219–24.

179. Brimberg U.I., Kamal-Eldin A. 2003. On the kinetics of the autoxidation of fats: influence of pro-oxidants, antioxidants and synergists. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105:83–91.
180. Maestroduran R., Borjapadilla R. 1993. Antioxidant activity of natural sterols and organic acids. *Grasas Aceites.* 44:208–12.
181. Vaikousi H., Lazaridou A., Biliaderis C.G., Zawistowski J. 2007. Phase transitions, solubility, and crystallization kinetics of phytosterols and phytosterol-oil blends. *J. Agric. Food Chem.* 55:1790-8.
182. Burton G.W., Doba T., Gabe E.J., Hughes L., Lee F.L., Prasad L., Ingold K.U. 1985. Autoxidation of biological molecules. 4. Maximizing the antioxidant activity of phenols. *JACS.* 107:7053-65.
183. Mukai K., Sawada K., Kohno Y., Terao J. 1993. Kinetic study of the prooxidant effect of tocopherol. Hydrogen abstraction from lipid hydroperoxides by tocopheroxyls in solution. *Lipids.* 28:747-52.
184. Amorati R., Cavalli A., Fumo M.G., Masetti M., Menichetti S., Pagliuca C., Pedulli G.F., Viglianisi C. 2007. Kinetic and thermochemical study of the antioxidant activity of sulfur-containing analogues of vitamin E. *Chem. Eur. J.* 13:8223-30.
185. Choe E., Min D.B. 2006. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety.* 5:169-86.
186. Hwang I.G., Woo K.S., Kim D.J., Hong J.T., Hwang B.Y., Lee Y.R. 2007. Isolation and identification of an antioxidant substance from heated garlic (*Allium sativum* L.). *Food Sci. Biotechnol.* 16:963–6.
187. Litwinienko G., Ingold K.U. 2003. Abnormal solvent effects on hydrogen atom abstraction. 1. The reactions of phenols with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH•) in alcohols. *J. Org. Chem.* 68:3433–8.
188. Cao W., Chen W., Sun S., Guo P., Song J., Tian C. 2007. Investigating the antioxidant mechanism of violacein by density functional theory method. *J. Mol. Struct.: Theochem.* 817:1–4.
189. Berkowits J., Ellison G.B., Gutman D. 1994. Three methods of measure RH bond energies. *J. Phys. Chem.* 98:2744–65.

190. Lucarini M., Pedrielli P., Pedulli G.F., Cabiddu S., Fattuoni C. 1996. Bond dissociation energies of O–H bonds in substituted phenols from equilibration studies. *J. Org. Chem.* 61:9259–63.
191. Wright JS, Johnson ER, DiLabio GA. 2001. Predicting the activity of phenolic antioxidants: theoretical method, analysis of substituent effects, and application to major families of antioxidants. *JACS.* 123:1173–83.
192. Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F. 2002. Bond dissociation enthalpies of polyphenols: the importance of cooperative effects. *J. Org. Chem.* 67:928–31.
193. Zhang H.-Y., Wang L.-F. 2005. Solvent effects are important in elucidating radical-scavenging mechanisms of antioxidants. A case study on genistein. *J. Biomol. Struct. Dyn.* 22:483–6.
194. Brigati G., Lucarini M., Mugnaini V., Pedulli G.F. 2002. Determination of the substituent effect on the O–H bond dissociation enthalpies of phenolic antioxidants by the EPR radical equilibration technique. *J. Org. Chem.* 67:4828–32.
195. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Paganga G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.* 20:933–56.
196. Roche M., Dufour C., Mora N., Dagles O. 2005. Antioxidant activity of olive phenols: mechanistic investigation and characterization of oxidation products by mass spectrometry. *Org. Biomol. Chem.* 3:423–30.
197. Mukai K., Oka W., Watanabe K., Egawa Y., Nagaoka S., Terao J. 1997. Kinetic study of free radical scavenging action of flavonoids in homogeneous and aqueous Triton X-100 micellar solutions. *J. Phys. Chem. A.* 101:3746–53.
198. Amorati R., Pedulli G.F., Cabrini L., Zambonin L., Land L. 2006. Solvent and pH effects on the antioxidant activity of caffeic and other phenolic acids. *J. Agric. Food Chem.* 54:2932–7.
199. Steenken S., Neta P. 1982. One-electron redox potentials of phenols. Hydroxy- and aminophenols and related compounds of biological interest. *J. Phys. Chem.* 86(18):3661–7.

200. Jovanovic S.V., Steenken S., Hara Y., Simic M.G. 1996. Reduction potentials of flavonoid and model phenoxyl radicals. Which ring in flavonoids is responsible for antioxidant activity? *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*:2497–504.
201. Kamal-Eldin A., Kim H.J., Tavadyan L., Min D.B. 2008. Tocopherol concentrations and antioxidant efficacy. In: Kamal-Eldin A., Min D.B., editors. *Lipid oxidation pathways*. Vol. 2. Urbana, Ill.: AOCS Press. p.127–43.
202. Arudi R.L., Sutherland M.W., Bielski B.H.J. 1983. Oxy radicals and their scavenger systems. In: Cohen G., Greenwald R.A., editors. *Molecular aspects*. Vol. 1. New York: Elsevier. p 26–31.
203. Chimi H., Cillard J., Cillard P., Rahmani M. 1991. Peroxyl and hydroxyl radical scavenging activity of some natural phenolic antioxidants. *JAOCS*. 68:307–12.
204. Suja K.P., Jayalekshmy A., Arumughan C. 2005. *In vitro* studies on antioxidant activity of lignans isolated from sesame cake extract. *J. Sci. Food Agric*. 85:1779–83.
205. Rice-Evans C.A., Miller N.J., Bolwell P.G., Bramley P.M., Prodam J.B. 1995. The relative antioxidant activities of plant-derived polyphenolic flavonoids. *Free Radical Res*. 22:375–83.
206. Van Acker S.A.B.E., Van Den Berg D.-J., Tromp M.N.J.L., Griffioen D.H., Van Bennekom W.P., Van Der Vijgh W.J.F. 1996. Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. *Free Radical Bio. Med*. 20:331–42.
207. Pietta P.-G. 2000. Flavonoids as antioxidants. *J. Nat. Prod*. 63:1035–42.
208. Silva M.M., Santos M.R., Caroco G., Rocha R., Justino G., Mira L. 2002. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids: a re-examination. *Free Radical Res*. 36:1219–27.
209. Jeevarajan J.A., Kispert L.D. 1996. Electrochemical oxidation of carotenoids containing donor/acceptor substituents. *Electroanal. Chem*. 411:57–66.
210. Liu D.Z., Gao Y.L., Kispert L.D. 2000. Electrochemical properties of natural carotenoids. *J. Electroanal. Chem*. 488:140–50.
211. Niedzwiedzki D., Rusling J.F., Frank H.A. 2005. Voltammetric redox potentials of carotenoids associated with xanthophyll cycle in photosynthesis. *Chem. Phys. Lett*. 416:308–12.

212. Han R.M., Tian Y.X., Wu Y.S., Wang P., Ai X.C., Zhang J.P., Skibsted L.H. 2006. Mechanism of radical cation formation from the excited states of zeaxanthin and astaxanthin in chloroform. *Photochem. Photobiol.* 82:538–46.
213. Burton G.W., Ingold K.U. 1984. β -Carotene: an unusual type of lipid antioxidant. *Science.* 224:569–73.
214. Zhou B., Chen Z., Chen Y., Jia Z., Jia Y., Zeng L., Wu L., Yang L., Liu Z.L. 2000. Kinetic EPR studies on bio-antioxidants. *Appl. Magn. Reson.* 18:397–406.
215. Mortensen A., Skibsted L.H. 1997a. Importance of carotenoid structure in radical scavenging reactions. *J. Agric. Food Chem.* 45:2970–7.
216. Edge R., Land E.J., McGarvey D.J., Mulroy L., Truscott T.G. 1998. Relative one-electron reduction potentials of carotenoid radical cations and the interactions of carotenoids with the vitamin E radical cation. *JACS.* 120:4087–90.
217. Iannone A., Rota C., Bergamini S., Tomasi A., Canfield L.M. 1998. Antioxidant activity of carotenoids: an electron-spin resonance study on β -carotene and lutein interaction with free radicals generated in a chemical system. *J. Biochem. Mol. Toxicol.* 12:299–304.
218. Liebler D.C. 1993. Antioxidant reactions of carotenoids. *Ann. NY Acad. of Sci.* 691:20–31.
219. Mortensen A., Skibsted L.H., Truscott T.G. 2001. The interaction of dietary carotenoids with radical species. *Arch. Biochem. Biophys.* 385:13–9.
220. Edge R., Truscott T.G. 2000. The carotenoids—free radical interactions. *Spectrum* 3:12–20.
221. Burke M., Edge R., Land E.J., McGarvey D.J., Truscott T.G. 2001. One-electron reduction potentials of dietary carotenoid radical cations in aqueous micellar environments. *FEBS Lett.* 500:132–6.
222. Edge R., McGarvey D.J., Truscott T.G. 1997. The carotenoids as antioxidants—a review. *J. Photochem. Photobiol. B: Bio.* 41:189–200.
223. Gebicki S., Gebicki J.M. 1993. Formation of peroxides in amino acids and proteins exposed to oxygen free radicals. *J. Biochem.* 289:743–9.

224. Jadhav S.J., Nimbalkar S.S., Kulkarni A.D., Madhavi D.L. 1996. Lipid oxidation in biological and food systems. In: Madhavi D.L., Deshpande S.S., Salunkhe D.K., editors. Food antioxidants. New York: Marcel Dekker Inc. p.5–64.
225. Choe E., Lee J.Y., Min D.B. 2005. Chemistry for oxidative stability of edible oils. In: Akoh C.C., Lai O.M., editors. Healthful lipids. Champaign, Ill.: AOCS Press. p.558–90.
226. Graf E., Eaton J.W. 1990. Antioxidant functions of phytic acid. *Free Radical Biol. Med.* 8:61–9.
227. Hudson B.J.F., Lewis J.I. 1983. Polyhydroxy flavonoid anti-oxidant for edible oils—structural criteria for activity. *Food Chem.* 10:147–55.
228. Feralli M., Signorini C., Caciotti B., Sugherini L., Ciccoli L., Giachetti D., Comporti M. 1997. Protection against oxidative damage of erythrocyte membrane by the flavonoid quercetin and its relation to iron chelating activity. *FEBS Letter.* 416:123–9.
229. Lee E.C., Min D.B. 1992. Interaction effects of chlorophyll, beta-carotene and tocopherol on the photooxidative stabilities of soybean oil. *Food Sci. Biotechnol.* 1(2):104–10.
230. Das K.C., Das C.K. 2002. Curcumin (diferuloylmethane), a singlet oxygen (1O_2) quencher. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 295:62–6.
231. Min D.B., Lee S.H., Lee E.C. 1989. Singlet oxygen oxidation of vegetable oil. In: Min D.B., Smouse T.H., editors. Flavor chemistry of lipid foods. Champaign, Ill.: AOCS Press. p.57–97.
232. Di Mascio P., Kaiser S., Sies H. 1989. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. *Arch. Biochem. Biophys.* 274:532–8.
233. Viljanen K., Sunberg S., Ohshima T., Heinonen M. 2002. Carotenoids as antioxidants to prevent photooxidation. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104:353–9.
234. Michaeli A., Feitelson J. 1994. Reactivity of singlet oxygen toward amino acids and peptides. *Photochem. Photobiol.* 59:284–9.

235. Devasagayam T.P.A., Werner T., Ippendorf H., Martin H.D., Sies H. 1992. Synthetic carotenoids, novel polyene polyketones and new capsorubin isomers as efficient quenchers of singlet molecular oxygen. *Photochem. Photobiol.* 55:511–4.
236. Stratton S.P., Schaefer W.H., Liebler D.C. 1993. Isolation and identification of singlet oxygen *oxidation products of β -carotene*. *Chem. Res. Toxicol.* 6:542–7.
237. Edge R., Truscott T.G. 1999. Carotenoid radicals and the interaction of carotenoids with active oxygen species. In: Frank H.A., Young A.J., Britton G., Cogdell R.J., editors. *Advances in photosynthesis: the photochemistry of carotenoids*. Vol.8. Dordrecht: Kluwer. p.223–34.
238. Van Aardt M., Duncan S.E., Marcy J.E., Long T.E., O’Keefe S.F., Nielsen-Sims S.R. 2005. Effect of antioxidant (α -tocopherol and ascorbic acid) fortification on light-induced flavor of milk. *J. Dairy Sci.* 88:872–80.
239. Murakami M., Yamaguchi T., Takamura H., Matoba T. 2003. Effects of ascorbic acid and α -tocopherol on antioxidant activity of polyphenolic compounds. *J. Food Sci.* 68:1622–5.
240. Mortensen A., Skibsted L.H. 1997b. Real time detection of reactions between radicals of lycopene and tocopherol homologues. *Free Radical Res.* 27:229–34.
241. Mortensen A., Skibsted L.H. 1997c. Relative stability of carotenoid radical cations and homologue tocopheroxyl radicals. A real time kinetic study of antioxidant hierarchy. *FEBS Lett.* 417:261–6.
242. Kago T., Terao J. 1995. Phospholipids increase radical scavenging activity of vitamin E in a bulk oil model system. *J. Agric. Food Chem.* 43:1450–4.
243. Thiyam U., Stockmann H., Schwarz K. 2006. Antioxidant activity of rapeseed phenolics and their interactions with tocopherols during lipid oxidation. *JAOCs.* 83:523–8.
244. Mortensen A., Skibsted L.H., Willnow A., Everett S.A. 1998. Re-appraisal of the tocopheroxyl radical reaction with beta-carotene: evidence for oxidation of vitamin E by the beta-carotene radical cation. *Free Radical Res.* 28:69–80.

245. Henry L.K., Catignani G.L., Schwartz S.J. 1998. The influence of carotenoids and tocopherols on the stability of safflower seed oil during heat-catalyzed oxidation. *JAOCS*. 75(10):1399–402.
246. Pedrielli P., Skibsted L.H. 2002. Antioxidant synergy and regeneration effect of quercetin, (-)-epicatechin, and (+)-catechin on alpha-tocopherol in homogeneous solutions of peroxidating methyl linoleate. *J. Agric. Food Chem.* 50:7138–44.
247. Amorati R., Ferroni F., Luccarini M., Pedulli G.F., Valgimigli L. 2002a. A quantitative approach to the recycling of alpha-tocopherol by coantioxidants. *J. Org. Chem.* 67:9295–303.
248. Amorati R., Ferroni F., Luccarini M., Pedulli G.F., Valgimigli L. 2002b. Modeling the coantioxidant behavior of monofunctional phenols. Application to some relevant compounds. *J. Org. Chem.* 68:9654–8.
249. Haila K., Lievonen S., Heinonen M. 1996. Effects of lutein, lycopene, annatto, and α -tocopherol on autoxidation of triglycerides. *J. Agric. Food Chem.* 44:2096–100.
250. Azeredo H.M.C., Faria J.A.F., Silva M.A.A.P. 2004. Minimization of peroxide formation rate in soybean oil by antioxidant combinations. *Food Res. Int.* 37:689–94.
251. Peyrat-Maillard M.N., Cuvelier M.E., Berset C. 2003. Antioxidant activity of phenolic compounds in 2,2-azo-bis(2-amidinopropane)- dihydrochloride (AAPH)-induced oxidation: synergistic and antagonistic effect. *JAOCS*. 80:1007–12.
252. Baniyas C., Oreopoulou V., Thomopoulos C.D. 1992. The effects of primary antioxidants and synergists on the activity of plant-extracts in lard. *JAOCS*. 69:520–4.
253. Hras A.R., Hadolin M., Knez Z., Bauman D. 2000. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with alpha-tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. *Food Chem.* 71:229–33.
254. E. Choe, D.B. Min. 2009. Mechanisms of antioxidants in the oxidation of foods. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 8: 345-58.
255. Е.В. Журавко, И.Г. Царева, Е.В. Грузинов, Т.В. Шленская, В.И. Ходырев. Льняное масло «Тверское» и майонезы на его основе.// *Масла и жиры*. 2003. №11(33). с.1-3.

256. С.А. Щукин. Льняное масло – природный элекси́р здоровья.// Масла и жиры. 2003. №10(32), с.6-7.
257. М.А. Забежинский, В.Н. Анисимов. Продукты окисления жирных кислот пищи и опухолевый рост. Вопросы онкологии. 1998. т.44, №1, с.23-25.
258. О.И. Шадыро, А.А. Сосновская, И.П. Едимечева, Н.И. Островская. Окислительная устойчивость льняного масла при хранении.//Масложировая промышленность. №5. 2010. с.26-28.
259. Н.А. Ротина, В.В. Ладыгин, А.Н. Лисицын. Анализ изменения качественного состава растительных масел в процессе окисления методом ГЖХ (масс-селективный детектор).// Материалы X международной конференции «Масложировая индустрия-2010», 27-28.10.2010 г., Санкт-Петербург, с.176-179.
260. Food quality control.// World Food Programme: сайт. URL: <http://foodquality.wfp.org/FoodSafetyandHygiene/TestingCommodities/Testpercommodity/tabid/312/Default.aspx?PageContentID=388> (дата обращения 31.03.2011).
261. Шабров А.В., Дадали В.А., Макаров В.Г. Биохимические основы действия микрокомпонентов пищи.// М.: Аввалон, 2003.- 184 с.
262. Blois M.S. Antioxidant determination by the use of a stable free radical. // Nature. 1958. V.26. P.1198-1200.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
 НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЖИРОВ»
 (ВНИИЖиров)

ОКПД 10.41.59.154

Группа Н 62
(ОКС 67.200.10)

УТВЕРЖДАЮ
 ВРИО директора ВНИИЖиров
 А.Н. Лисицын
 «11» 11 2015 г.




**МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ-СМЕСИ
 ЛЬНЯНОГО И ОЛИВКОВОГО МАСЕЛ**

Технические условия

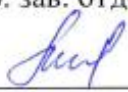
ТУ 10.41.59-547-00334534-2015

Дата введения в действие – 01.12.2015


РАЗРАБОТАНО
 Ведущий инженер отдела
 исследования жиров
 _____ В.В. Ладыгин



И.о. зав. отделом исследования жиров
 _____ И.А. Лисицына



Зав. научно-исследовательским
 отделом стандартизации
 _____ Ф.П. Носовицкая
 «11» ноября 2015 г.



г. Санкт-Петербург
 2015 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
 НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЖИРОВ»
 (ВНИИЖиров)

ОКПД 10.41.59.154

Группа Н 62
(ОКС 67.200.10)

**МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ–СМЕСИ
 ЛЬНЯНОГО И ПОДСОЛНЕЧНОГО ВЫСОКОЛЕИНОВОГО МАСЕЛ**

Технические условия

ТУ 10.41.59-548-00334534-2015



Дата введения в действие – 01.12.2015

РАЗРАБОТАНО

Ведущий инженер отдела
исследования жиров

 _____ В.В. Ладыгин

И.о. зав. отделом исследования жиров


 _____ И.А. Лисицына
Зав. научно-исследовательским
отделом стандартизации

 _____ Ф.П. Носовицкая

 «11» ноябре _____ 2015 г.
г. Санкт-Петербург
2015 г.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
 НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
 ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЖИРОВ»
 (ВНИИЖиров)

ОКПД 10.41.59.154

Группа Н 62
(ОКС 67.200.10)

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО директора ВНИИЖиров



А.Н. Лисицын

«11» _____ 2015 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ

на получение смесей:

льняного и оливкового масел,

льняного и подсолнечного высокоолеинового масел.

ТИ 10.41.59-549-00334534-2015



Дата введения в действие – 01.12.2015

РАЗРАБОТАНО

Ведущий инженер отдела
исследования жиров

 В.В. Ладыгин

И.о. зав. отделом исследования жиров


 И.А. Лисицына
Зав. научно-исследовательским
отделом стандартизации

 Ф.П. Носовицкая
«11» ноября 2015 г.г. Санкт-Петербург
2015 г.