



УДК 664.34:637.144

О СПОСОБАХ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

А. Н. НИКИТЕНКО,

доцент кафедры физико-химических методов и обеспечения качества БГТУ,
кандидат технических наук, доцент

С. А. ЛАМОТКИН,

заведующий кафедрой физико-химических методов и обеспечения качества БГТУ,
кандидат химических наук, доцент

С. М. ЛИТВИНА,

инженер сектора стандартизации и международного сотрудничества научно-методического
отдела технического нормирования, стандартизации, оценки соответствия и стратегического
развития БелГИСС

А. В. ПЧЕЛЬНИКОВА,

научный сотрудник отдела технологий кондитерской и масложировой продукции
РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»

Растительные масла являются важным компонентом рациона питания человека и служат основным источником пищевых жиров. Вместе с тем, входящие в их состав липиды, весьма чувствительны к воздействию света, кислорода воздуха, высоких температур. Данные факторы способствуют образованию свободных радикалов и ускоряют их окисление. Неустойчивость к окислению представляет собой значительную проблему как для качества пищевых продуктов, так и для здоровья человека.

Фактически, окисление приводит к изменению органолептических свойств, химического состава масла, что способствует появлению у него неприятных привкусов, запахов, изменению цвета. Это снижает пищевую ценность продукта и привлекательность его для потребителя, приводит к финансовым потерям переработчиков, производителей продуктов питания и торговли.

Также окисление приводит к образованию потенциально токсичных соединений, которые представляют значительный риск для здоровья. Эффективным способом повышения устойчивости растительных масел к окислению является введение натуральных и искусственных антиоксидантов.

SUMMARY

A.N. NIKITENKO, S.A. LAMOTKIN, S.M. LITVINA, A. V. PCHELNIKOVA

ASSESSMENT OF OXIDATIVE STABILITY OF VEGETABLE OILS WITH ADDITIVES AS A WAY TO INCREASE STABILITY

Vegetable oils are an important component of the human diet and are the main source of edible fats. Oil lipids are very sensitive to the effects of light, atmospheric oxygen, high temperatures; these factors promote the formation of free radicals and accelerate their oxidation. Oxidative instability is a significant problem for both food quality and human health. In fact, oil oxidation is a serious problem for processors, food manufacturers and traders, as it leads to financial losses, deterioration of nutritional value, formation of undesirable consumer properties (flavors, odors, colors), changes in the quality and chemical composition of oils, which reduces consumer appeal. Oxidation also leads to the formation of potentially toxic compounds that pose a significant health risk. An effective way to increase the oxidation stability of vegetable oils is to introduce natural and artificial antioxidants. The use of standardized control methods is crucial for accurate assessment of lipid oxidation and antioxidant stability. An effective tool for increasing the resistance of vegetable oil lipids to oxidation is the introduction of complex antioxidants.

Ключевые слова: растительные масла, продукты окисления, свободные радикалы, замедление окислительных реакций, липиды, прогностические методы.

ВВЕДЕНИЕ

Пищевые растительные масла являются неотъемлемой частью рациона питания, благодаря сенсорным и питательным свойствам, высокой энергетической ценности. Масла обеспечивают организм человека важными

питательными веществами, а также незаменимыми жирными кислотами.

В состав растительных масел в основном входят триглицериды жирных кислот (95–99 %) и такие компоненты, как фосфатиды, пигменты, стерины и токоферолы, флавоноиды, гликолипиды, которые присутствуют в концентрациях менее 5 %.

Сфера применения растительных масел не ограничена пищевой промышленностью и включает их использование для производства

косметических и фармацевтических препаратов, а также промышленной продукции и материалов. Наиболее распространенными для выработки в стране растительными маслами являются подсолнечное, рапсовое, кукурузное, льняное. Перспективными для получения масла являются семена горчицы, расторопши, тмина и др.

Полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) растительных масел являются основными функциональными компонентами, которые придают им полезные свойства для здоровья человека. ПНЖК растительных масел включают группы ω -3 (α -линоленовая, эйкозатриеновая и др.), ω -6 (линолевая, эйкозодиеновая, докозодиеновая и др.), ω -9 (олеиновая) жирных кислот. Следует отметить, что кроме полезных свойств для организма, ПНЖК влияют на окислительную устойчивость растительных масел и часто являются основной причиной ухудшения органолептических свойств и потери качества.

Окисление масел представляет собой сложный процесс, который происходит в несколько стадий генерации активных радикалов: инициация, распространение и завершение, который приводит к образованию пероксидов, промежуточных соединений и стабильных продуктов

окисления. Требования к допустимому содержанию показателей окисления масел, согласно Техническому регламенту Таможенного союза на масложировую продукцию (ТР ТС 024/2011) [1], приведены в таблице 1.

Протекание окисления может привести к образованию опасных для организма молекул, оказать отрицательное влияние на органолептические свойства продуктов и сократить сроки их годности (рисунок 1).

Наличие ряда факторов, среди которых присутствие ионов металлов (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+}), нагревание и кислород воздуха и другие, увеличивает скорость реакции окисления масел (рисунок 2).

Первичные продукты окисления (пероксиды и гидропероксиды) быстро трансформируются во вторичные окисленные соединения в результате свободнорадикальной цепной реакции, включающей отщепление атомов водорода от ненасыщенных жирных кислот (например, линолевой и линоленовой) с последующим присоединением молекулярного кислорода.

Окисление липидов может приводить к образованию сотен вторичных продуктов окисления, включая 4-гидрокси-транс-гексаль, 4-гидрокси-транс-ноненьаль и соединения кротональдегида,

Таблица 1 – Содержание показателей окислительной порчи масел [1]

Показатель	Допустимые уровни, не более	Примечание
Кислотное число	6,0 мг КОН/г	Масло рапсовое нерафинированное, предназначенное в качестве пищевого сырья и подлежащее рафинации
	4,0 мг КОН/г	Нерафинированные масла и их фракции, смеси нерафинированных масел и/или их фракций, смеси рафинированных и нерафинированных масел и/или их фракций (за исключением нерафинированного пальмового, пальмоядрового, кокосового масел, масла ши и фракций)
	0,6 мг КОН/г	Рафинированные масла и их фракции, смеси рафинированных масел и/или их фракций
Перекисное число	15,0 мЭкв активного кислорода /кг	Для нерафинированного пальмового, пальмоядрового масел и их фракций, предназначенных в качестве пищевого сырья и подлежащих рафинации на предприятиях МЖП
	10,0 мЭкв активного кислорода /кг	За исключением нерафинированного пальмового, пальмоядрового масел и их фракций, предназначенных в качестве пищевого сырья и подлежащих рафинации на предприятиях МЖП

которые способствуют не только появлению нежелательных привкусов, но и таким проблемам со здоровьем, как преждевременное старение, развитие воспалительных и онкологических заболеваний. Также эти соединения могут нарушать клеточные сигнальные пути, что приводит к биомолекулярным повреждениям [2].

Биомаркеры, связанные с окислением липидов, включают гидропероксиды, карбонилы, альдегиды, спирты, фураны, кетохолестерины, эпокси-холестерины и окистерины, которые возникают как в результате ферментативной, так и неферментативной деградации липидов. Летучие соединения являются причиной возникновения запаха окисленных продуктов и снижают потребительскую приемлемость.

Свободные радикалы – это нестабильные химические вещества, которые инициируют окисление и могут быть вредны для клеток. Антиоксиданты удаляют и нейтрализуют свободные радикалы, чтобы подавить вредное воздействие генерации кислорода. Их можно классифицировать на синтетические (искусственные) и натуральные.

Синтетические антиоксиданты обладают важной способностью предотвращать окисление растительных масел. Трет-бутилгидрохинон (E319, ТБГХ, ТВНQ), бутилоксианизол (E320, БОА, ВНА), бутилокситолуол (E321, «Ионол», БОТ, ВНТ), эфиры галловой кислоты (галлаты) являются примерами первичных синтетических антиоксидантов, которые контролируют окисление и продлевают срок годности масел.

Лимонная кислота (E330), этилендиаминтетраацетат кальция-натрия (E385, ЭДТА кальций-натрий), токоферолы, полифенолы, аскорбиновая кислота (E300), ее соли и эфиры – примеры второго класса антиоксидантов, которые могут замедлять скорость окисления пищевых растительных масел. Перечень разрешенных к применению антиокислителей растительных масел, согласно Техническому регламенту Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» ТР ТС 029/2012 [3], приведен в таблице 2.

Следует также помнить, что чрезмерное использование антиоксидантов может быть цитотоксичным и канцерогенным для здоровья человека. Основы-



Рисунок 1 – Негативные последствия окисления растительных масел



Рисунок 2 – Факторы, влияющие на окисление растительных масел

Таблица 2 – Антиокислители масел и продуктов на их основе [3]

Наименование пищевой добавки (индекс E)	Максимальный уровень в продукции
Аскорбиновая кислота (E300), ее соли и эфиры: – аскорбат калия (E303), – аскорбат кальция (E302), – аскорбат натрия (E301), – аскорбилпальмитат (E304i), – аскорбилстеарат (E304ii)	согласно ТД
Трет-бутилгидрохинон (E319, ТБГХ, ТВНҚ)	200 мг/кг
Бутилоксианизол (E320, БОА, ВНА)	200 мг/кг
Бутилокситолуол (E321, «Ионол», БОТ, ВНТ)	200 мг/кг
Галловой кислоты эфиры (галлаты): – пропилгаллат (E310), – октилгаллат (E311), – додецилгаллат (E312)	200 мг/кг
Гваяковая смола (E314)	1 г/кг
Изопропилцитратная смесь (E384)	200 мг/кг
Дигидрохверцетин	н.у.
Лецитины (E322)	согласно ТД
Лимонная кислота (E330)	согласно ТД
Токоферолы: – альфа-токоферол (E307), – гамма-токоферол синтетический (E308), – дельта-токоферол синтетический (E309), – концентрат смеси токоферолов (E306)	согласно ТД
Этилендиаминтетраацетат кальция-натрия (E385, ЭДТА кальций-натрий), (E386 ЭДТА динатрий) – по отдельности или в комбинации	75 мг/кг (соусы на основе растительных масел, майонезы, соусы майонезные, кремы на растительных маслах)
Экстракты розмарина (E392), в пересчете на сумму карнозола и карнозиновой кислоты	30 мг/кг (на жир продукта)

ваясь на потенциальных эндокринных нарушениях и канцерогенных последствиях, Европейское агентство по безопасности пищевых продуктов (EFSA) пришло к выводу о том, что, например, суточная допустимая норма БОА для взрослых и детей составляет 1 ppm массы тела в сутки [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Одной из эффективных стратегий замедления окислительных реакций является обогащение растительных масел натуральными и искусственными антиоксидантами.

В связи с этим целью исследований было определить их влияние на образование продуктов окисления в растительных маслах.

В качестве объектов исследования использовались растительные масла: льняное, горчичное, рапсовое.

Для оценивания окислительной стабильности при помощи прогностических испытаний (тест Rancimat) измеряли величины перекисного числа (ПЧ), показателя преломления, анидинового числа, содержание жирных кислот, кислотные числа.

Величина перекисного числа представляет собой динамическое равновесие между различными механизмами окисления: стадией образования пероксида и стадией образования вторичных продуктов. Перекисное число отражает образование пероксидов и гидроперок-

сидов при окислении ненасыщенных жирных кислот.

Перекисные соединения очень нестабильны при повышенных температурах и трансформируются во вторичные продукты окисления. Величину перекисного числа оценивали по ГОСТ ISO 3960-2020 «Жиры и масла животные и растительные. Определение перекисного числа. Йодометрическое (визуальное) определение по конечной точке» [5]. Метод основан на йодометрическом титровании раствором тиосульфата натрия. Перекисное число характеризует количество кислорода, химически связанного с маслом или жиром в форме пероксидов.

Трансформация первичных продуктов окисления приводит к образованию кетонов и альдегидов – вторичных продуктов окисления. Известно большое число методов, используемых для их оценки. Среди них широкое применение получило определение содержания анизидинового числа (AV). AV – мера для определения содержания продуктов в нелетучей фазе вторичного окисления, которые имеют низкую молекулярную массу, влияют на ухудшение органолептических характеристик. Аналитическая процедура определения AV по ГОСТ 31756-2012 «Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа» включала обработку липидов в растворе изооктана параанизидиновым реагентом, количество продуктов оценивали спектрофотометрически при 350 нм [6].

Для оценки полной картины степени окисления масла использовался параметр общего числа окисления (TV). Значение показателя оценивает прогрессирующую окислительную деградацию масел, объединяя перекисное и анизидиновое число.

Изменение содержания ПНЖК в растительных маслах имеет решающее значение для оценки пищевой ценности и окислительной стабильности. Профиль ПНЖК таких,

как линолевая кислота (C 18:2) и α-линоленовая кислота (C 18:3), оценивают с помощью газовой хроматографии после дериватизации в метиловые эфиры жирных кислот. Этот процесс включает переэтерификацию с использованием метанольного гидроксида калия или серной кислоты с последующим анализом газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором для количественной оценки ГОСТ 31663-2012 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот» и ГОСТ 31665-2012 «Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот» [7, 8]. Высокое содержание ПНЖК в маслах способствует повышению пищевой ценности, но также делает их восприимчивыми к окислению.

Окисляемость пищевых растительных масел зависит от относительной окислительной стабильности жирных кислот, входящих в их состав. После определения профилей жирных кислот с помощью хроматографического метода можно установить теоретический индекс окисляемости (ТИО/COX) по процентному содержанию ненасыщенных жирных кислот C18

$$COX=(1[C18:1 \%]+10,3[C18:2 \%]+21,6[C18:3 \%])/100.$$

Важная роль при оценке окислительной стабильности растительных масел принадлежит прогностическим (ускоренным) методам. Они позволяют определить качество масел и срок их годности. Ускоренные методы используют повышение температуры, поскольку известна экспоненциальная зависимость скорости окисления с увеличением температуры. Метод, изложенный в ГОСТ 31758–2012 (ISO 6886:2006) «Жиры и масла животные и растительные. Определение устойчивости к окислению (ускоренное испытание на окисление)» [9], предусматривает, что образовавшиеся за период окисления

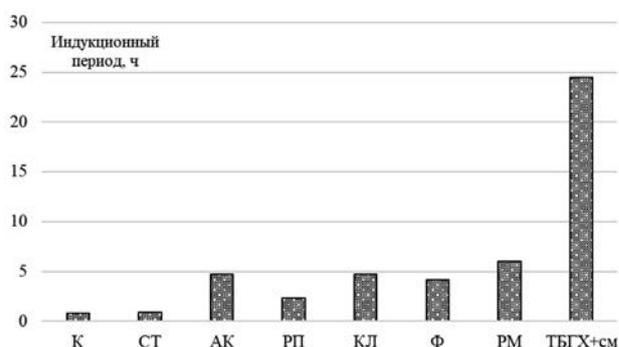
газообразные вещества поступают в колбу с электродом для измерения электрической проводимости, заполненную деминерализованной водой. Измеряющее устройство указывает на окончание индукционного периода, когда проводимость начинает быстро возрастать вследствие диссоциации летучих карбоксильных кислот, образующихся в период окисления. Данный метод является экспрессным, имеет хорошую воспроизводимость, относительно прост в исполнении.

Результаты прогностических испытаний масел с добавками на приборе Rancimat 743 методом ускоренного окисления при температуре (110 ± 5) °С приведены на рисунке 3.

Сравнение эффективности используемых добавок в растительных маслах ускоренным методом показало, что внесение аскорбиновой кислоты, флавонолов и экстрактов растений повышали устойчивость к окислению до 6 раз (рисунок 3). Наибольшей результативностью по предупреждению окисления характеризовались смеси, содержащие несколько антиоксидантов с трет-бутилгидрохиноном.

Характеристика профиля ПНЖК исследуемых образцов растительных масел и теоретический индекс окисляемости представлены в таблице 3.

Льняное масло и масло белой горчицы характеризовались высоким содержанием линоленовой кислоты (омега-3). Поэтому они могут быть источником обогащения омега-3



К – контроль; СТ – смесь токоферолов;
АК – аскорбиновая кислота; РП – ретинол пальмитат;
КЛ – купажированная по ПНЖК смесь; Ф – флавонолы;
РМ – розмарин; ТБГХ+см – трет-бутилгидрохинон со смесью растительных экстрактов

Рисунок 3 – Индукционный период растительных масел с добавками

Таблица 3 – Жирно-кислотный состав растительных масел, % массы ЖК

Массовая доля жирной кислоты, % от кислот	Содержание жирных кислот масел, мас. %			
	Льняное	Рапсовое	Белой горчицы	Сарептской горчицы
Миристиновая С14:0	0,15	0,1	0,1	0,1
Пальмитиновая С16:0	4,7	5,4	2,6	4,0
Пальмитолеиновая С16:1	0,2	0,2	0,1	0,2
Стеариновая С18:0	2,3	2,9	1,1	2,8
Олеиновая С18:1	19,8	39,5	21,7	43,0
Линолевая С18:2	17,0	43,1	8,5	31,5
Линоленовая С18:3	51,0	1,0	15,8	12,0
Арахидиновая С20:0	0,15	0,5	0,6	0,7
Эйкозеновая С20:1	1,1	–	9,1	3,0
Эйкозодиеновая С20:2	–	0,1	0,3	0,3
Эруковая С 22:1	–	0,3	37,0	1,7
Соотношение ω -3 : ω -6	3:1	1:43	1,8:1	1:2,7
Теоретический индекс окисления	13	6	4,5	7,5

кислотами рациона питания человека. Однако в масле белой горчицы было отмечено высокое содержание эруковой кислоты (более 5 %), что является существенным ограничением его широкого применения в питании человека. Рапсовое масло содержало большое количество олеиновой кислоты, однако его теоретический индекс окисления был не ниже 6.

В рамках исследований была предложена комплексная добавка, содержащая смесь флавонолов веществ растений, токоферолы и трет-бутилгидрохинон. Для проверки эффективности выполнено ее внесение в растительное масло, окисленное кислородом воздуха и дневным светом. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Как видно из полученных данных, внесение комплексной пищевой добавки антиоксидантного действия в установленном количестве позволяет снизить содержание перекисного числа до 6,5 раза.

Влияние внесения комплексной пищевой добавки в количестве 0,1 % на содержание перекисного числа растительного масла при нагревании (температуре 145 °С) представлено в таблице 5.

Таблица 4

Образец	ПЧ, мЭкв/кг	КЧ, мгКОН/г
Контроль	17,0	1,2
Масло + комплексная добавка	2,7	1,3

Таблица 5

Образец	4 часа	8 часов
ПЧ, мЭкв/кг		
Контроль	4,8	24,0
Масло + комплексная добавка	2,9	8,3
AV		
Контроль	30,5	36,4
Масло + комплексная добавка	26,1	36,5





На основании вышеизложенного был сделан вывод о том, что внесение комплексной пищевой добавки позволяет замедлить рост перекисного числа при нагревании более чем в 2 раза, анизидиновое число стабилизируется только на начальных периодах нагревания.

ВЫВОДЫ

Таким образом, окисление липидов растительных масел является существенной проблемой ухудшения качества пищевых продуктов. В процессе окисления под действием кислорода воздуха, света, влаги, ионов металлов образуются перекисные, карбонильные соединения,

альдегиды, кетоны и другие продукты. Это ухудшает пищевую ценность, вызывает органолептические изменения (изменение цвета, появление прогорклых запахов и привкусов), приводит к потере незаменимых жирных кислот и витаминов. Также окисление липидов растительных масел приводит к образованию потенциально токсичных соединений, влияющих на здоровье человека (онкологические заболевания, воспаления и преждевременное старение).

Учитывая вышесказанное, мониторинг окисления липидов необходим для поддержания качества продуктов питания. Для оценки уровней окисления применяется ряд физико-химических методов, каждый из которых основан на определенных показателях и механизмах. Для повышения окислительной стабильности была исследована стратегия введения антиокислителей. Подробно рассмотрено введение натуральных и искусственных антиоксидантов. Внесение комплексной пищевой добавки антиокислителя благоприятно влияет на замедление окисления на начальных этапах процесса.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент на масложировую продукцию : ТР ТС 024/2011 : срок действия с 01.07.2013 / Евразийская экономическая комиссия. – Мн. : БелГИСС, 2023. – 40 с.
2. Monitoring the shelf life of refined vegetable oils under market storage conditions – A kinetic Chemofoodmetric approach / S. Martín-Torres, J. A. Tello-Jiménez, R. López-Blanco [et al.] // *Molecules*. – 2023. – Vol. 27, № 19. – P. 6508.
3. Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств : ТР ТС 029/2012: срок действия с 01.07.2013 / Евразийская экономическая комиссия. – Мн. : БелГИСС, 2023. – 654 с.
4. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS). Scientific opinion on the reevaluation of butylated hydroxyanisole – BHA (E 320) as a food additive // *EFSA Journal*. – 2011. – № 9(10). – P. 2392.
5. Жиры и масла животные и растительные. Определение перекисного числа. Йодометрическое (визуальное) определение по конечной точке = Тлушчы жывельныя і раслінныя масла і алеі. Вызначэнне перакіснага ліку. Йодаметрычнае (візуальнае) вызначэнне па канечным пункце. : ГОСТ ISO 3960-2020. – Взамен ГОСТ ISO 3960-2013 ; введен 06.08.2020 – Мн. : Госстандарт : Бел. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2021. – 16 с.
6. Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа = Тлушчы жывельныя і раслінныя. Вызначэнне анізіданавага ліку : ГОСТ 31756-2012 (ISO 6886:2006). – Введен впервые 01.07.2013. – М. : ВНИИС, 2012. – 6 с.
7. Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров жирных кислот = Алеі і тлушчы жывельныя. Вызначэнне метадам газавай храматаграфіі. Масавай доли метылавых эфираў тлустых кіслот : ГОСТ 31663-2012. – Введен впервые 01.02.2016. – Мн. : Госстандарт : Бел. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2016. – 12 с.
8. Масла растительные и жиры животные. Получение метиловых эфиров жирных кислот = Алеі і тлушчы жывельныя. Атрыманне метылавых эфираў і тлустых кіслот : ГОСТ 31665-2012. – Введен впервые 01.02.2015. – Мн. : Госстандарт; 2013. – 6 с.
9. Жиры и масла животные и растительные. Определение устойчивости к окислению (ускоренное испытание на окисление) = Тлушчы жывельныя і раслінныя. Масло і алеі. Вызначэнне ўстойлівасці (паскоранае выпрабаванне на акісленне) : ГОСТ 31758-2012 (ISO 6886:2006). – Взамен ГОСТ 31109-2002; введ. 01.01. 2016. Мн. : Госстандарт, 2016. – 16 с.

Поступила в редакцию 29.09.2025