

## **ВИВЧЕННЯ ОКИСНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ЕМУЛЬГАТОРІВ АЦИЛГЛІЦЕРИННОЇ ПРИРОДИ**

**Н.В. Мурликіна**

*Результатами спектроскопічних досліджень доведено спроможність емульгаторів ацилгліцеринної природи, одержаних за м'яких умов із соняшникової олії, стабілізувати окисну деструкцію ліпідів, а також доцільність їх використання як ідеально сумісного з ліпідами та абсолютно безпечного інгредієнта для стабілізації якості жирів і жировмісних продуктів.*

**Ключові слова:** емульгатори ацилгліцеринної природи, ультрафіолетова (УФ) спектроскопія, соняшникова олія, окисна стабільність.

## **ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭМУЛЬГАТОРОВ АЦИЛГЛИЦЕРИННОЙ ПРИРОДЫ**

**Н.В. Мурлыкينا**

*Результатами спектроскопических исследований доказана способность эмульгаторов ацилглицеринной природы, полученных в мягких условиях из подсолнечного масла, стабилизировать окислительную деструкцию липидов, а также целесообразность их использования как идеально совместимого с липидами и абсолютно безопасного ингредиента для стабилизации качества жиров и жиросодержащих продуктов.*

**Ключевые слова:** эмульгаторы ацилглицеринной природы, ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, подсолнечное масло, окислительная стабильность.

## **STUDY OF OXIDIZING ABILITY OF EMULSIFIERS OF ACYLGLYCERINE ORIGIN**

**N. Murlykina**

*During the previous studies the author had grounded the technology of domestic food emulsifiers of acylglycerine origin on the basis of refined sunflower oil obtained under mild conditions (35...40° C) which ensured the preservation of essential nutrients in them (59,7% w-6 polyunsaturated linoleic acid).*

*In the present article the oxidative ability of the new emulsifiers was studied and the results obtained were analyzed. The kinetics of accumulation of the oxidation products in these emulsifiers derived from the sunflower oil and in sunflower oil was studied as well.*

*The changes in UV spectra of 0,02% solution of emulsifiers and oils in isoocane were studied depending on the duration of storage of the emulsifiers and oils (up to 100 days) and temperature (20° C, 50° C, 100° C) in the range from 200 to 285 nm and at 232 nm and 268 nm. As a result it was determined that the emulsifiers of acylglycerine origin during storage showed a higher resistance to oxidation in comparison with sunflower oil. The maximum content of peroxides in them after 100 days at 20±1° C was 5,01 mmol 1/2O/kg and oil – 6,56 mmol 1/2O/kg, at 50±1° C – 5,12 mmol 1/2O/kg and 6,98 mmol 1/2O/kg, respectively.*

*The results of spectroscopic studies demonstrated the ability of emulsifiers of acylglycerine origin obtained under mild conditions from sunflower oil to stabilize the oxidative degradation of lipids, and the reasonability of their use as a perfectly compatible with lipids and absolutely safe ingredients for stabilization of the quality of fats and fat containing foodstuffs.*

**Keywords:** *emulsifiers of acylglycerine origin, sunflower oil, ultraviolet (UV) spectroscopy, oxidizing ability.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** З кожним днем зростає попит на якісні харчові продукти, виготовлені за новітніми технологіями з використанням абсолютно безпечних добавок на основі природної місцевої сировини. До таких добавок належать моно- і діацилгліцерини (МАГ і ДАГ) жирних кислот – безпечні добавки Е471, що мають статус GRAS (Generally Regarded As Safe – абсолютно безпечні) і використовуються без обмежень. Вони є поверхнево-активними речовинами, характеризуються показником гідрофільно-ліпофільного балансу 3...4 і широко впроваджуються як ліпофільні неіоногенні емульгатори, стабілізатори емульсій, розпушувачі, структуроутворювачі. Вагомі переваги добавок ацилгліцеринної природи, що відмічені в літературі, пов'язані з їх здатністю поліпшувати консистенцію і товарний вигляд готової продукції, підвищувати її вихід після термообробки [1].

Емульгатори ацилгліцеринної природи в Україні у промислових масштабах не виготовляються. На сучасному вітчизняному ринку інгредієнтів вони представлені великим асортиментом продукції закордонного виробництва. Проте їх склад і властивості мають значні недоліки, зумовлені жорсткими умовами синтезу [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В основі технологій одержання емульгаторів ацилгліцеринної природи знаходяться два хімічних процеси: гліцероліз жирів (переестерифікація гліцерином) і естерифікація гліцерину високомолекулярними жирними кислотами, що у промисловості здійснюють за температур 210...245° С. Такі жорсткі умови зумовлюють в емульгаторах інтенсифікацію процесів термоокиснення, термополімеризації [2]. Нові технології одержання

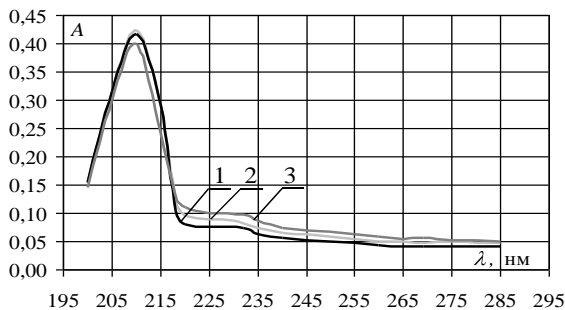
емульгаторів також мають подібні недоліки і передбачають проведення технологічного процесу за температур, не нижчих за 120° С [3].

Як правило, емульгатори Е471, які пропонуються на вітчизняному ринку харчових емульгаторів, виготовлені гліцеролізом пальмової олії і не містять поліненасичених жирних кислот. У попередніх роботах автора статті [4] науково обґрунтовано технологію вітчизняних харчових емульгаторів ацилгліцеринної природи (ЕАГП) на основі рафінованої соняшникової олії, одержаних за м'яких умов (35...40° С), які забезпечують збереження в них есенціальних біологічно активних компонентів (зокрема, 59,7%  $\omega$ -6 поліненасиченої лінолевої кислоти).

Вивчення нового емульгатора обов'язково повинно включати експерименти з визначення його стабільності під час зберігання, яка залежатиме від активності взаємодії його ацилгліцеринних складових із киснем. Дослідження окисної стабільності ЕАГП є актуальним завданням.

**Мета статті.** Метою є аналіз результатів спектроскопічних досліджень із вивчення окисної стабільності емульгаторів ацилгліцеринної природи, одержаних за м'яких умов із соняшникової олії, і доведення їх спроможності стабілізувати окисну деструкцію ліпідів.

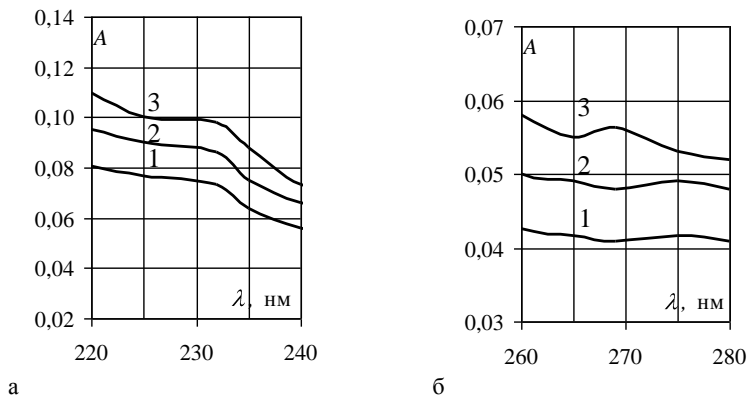
**Виклад основного матеріалу дослідження.** Для оцінки окисної стабільності ЕАГП було вивчено кінетику накопичення продуктів окиснення в них і в соняшниковій олії, з якої одержано емульгатори. Досліджено зміни ультрафіолетових спектрів поглинання (УФ-спектри) ЕАГП і рафінованої соняшникової олії залежно від їх терміну (до 100 діб) і температури (20±1° С, 50±1° С, 100±1° С) зберігання. На рис. 1, 2 наведено УФ-спектри 0,02% розчинів ЕАГП в ізооктані.



**Рис. 1.** Зміни УФ-спектрів 0,02% розчинів у ізооктані впродовж зберігання ЕАГП за 20±1° С: 1 – 0; 2 – 60 діб; 3 – 100 діб

Під впливом аутоокиснення відбулися певні якісні зміни. Зокрема, на ділянці від 200 до 220 нм для всіх трьох спектрів (рис. 1) спостерігається помітне поглинання, характерне для ізольованих подвійних зв'язків молекул поліненасичених жирних карбонових кислот із максимумом за довжини хвилі 210 нм. До того ж, для спектрів 1 і 2 (тривалість зберігання ЕАГП до 60 діб) воно має практично однакову інтенсивність. У зразка 3 (тривалість зберігання ЕАГП до 100 діб) помітним є незначне зниження інтенсивності цієї смуги (210 нм) порівняно зі зразками 1, 2, зумовлене зменшенням частки жирних кислот з ізольованими подвійними зв'язками внаслідок аутоокиснення.

Смуги  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходів у спряжених дієнових (232 нм) і триєнових (268 нм) структурах утворюються за позиційної ізомерії, що супроводжує аутоокиснення ЕАГП, і виявляються у спектрах поглинання ЕАГП, наведених на рис. 2. Смуга за 232 нм (рис. 2 а) для зразка 1 свіжовиготовленого ЕАГП і зразків 2 та 3, що зберігалися за температури 20° С 60 діб та 100 діб, виступає як вигин смуги 210 нм і характеризується незначним збільшенням спряжених дієнових структур, які утворилися впродовж достатньо тривалого зберігання, і зростанням величини питомого поглинання.

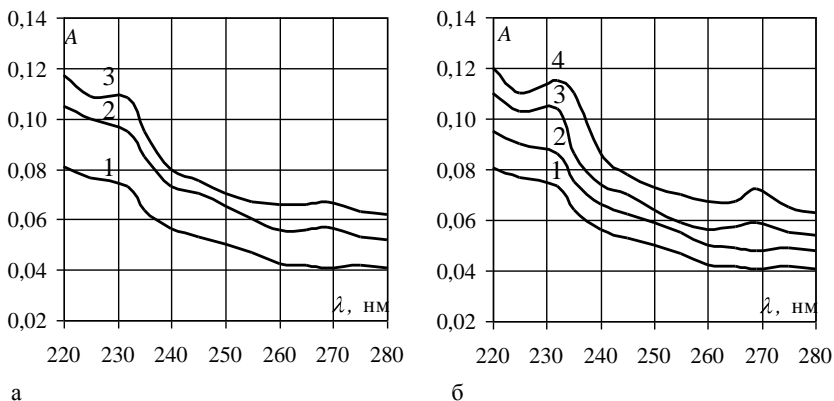


**Рис. 2.** Зміни УФ-спектрів 0,02% розчинів у ізооктані за 232 нм (а), 268 нм (б) під час зберігання ЕАГП за температури 20±1° С: 1 – 0; 2 – 60 діб; 3 – 100 діб

Для зразків 1–3 значення показника відповідно дорівнюють 3,84; 4,53; 5,16 і є суттєво меншими за результати, отримані для зразків соняшникової олії, що зберігалася до 100 діб (3,71; 5,21; 6,63). Смуга за 268 нм (рис. 2 б) у зразків ЕАГП 1 і 2 відсутня; у зразка 3 має незначну інтенсивність, а значення питомого поглинання відповідно

становлять 2,15; 2,53; 2,96 і не перевищують показники для соняшникової олії (2,32; 2,37; 3,06).

Дещо інакше виглядають УФ-спектри зразків ЕАГП, що зберігалися 60 діб за температури 50° С (рис. 3 а), як і зразків, що перебували 6 діб (144·60<sup>2</sup> с) за термічного впливу 100° С (рис. 3 б). Так, з рис. 3 видно, що за 232 нм зразки 3 (а) і 3, 4 (б) мають чітко виражений максимум.



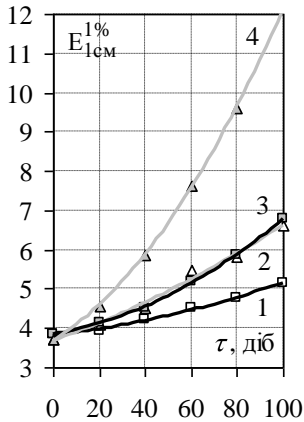
**Рис. 3.** Зміни УФ-спектрів поглинання 0,02% розчинів у ізооктані під час зберігання ЕАГП за температури 50±1° С (а): 1 – 0; 2 – 40 діб; 3 – 60 діб; 100±1° С (б): 1 – 0; 2– 72·60<sup>2</sup> с; 3 – 124·60<sup>2</sup> с; 4 – 144·60<sup>2</sup> с

Це свідчить про суттєве збільшення спряжених дієнових структур, які утворилися впродовж зберігання зразків ЕАГП від 40 діб до 60 діб за температури 50° С (зразок 3) і від 124·60<sup>2</sup> с до 144·60<sup>2</sup> с за температури 100° С (зразки 3, 4). Тенденція підтверджується зростанням величини питомого поглинання, яке для зразків 2, 3, що зберігалися за температури 50° С 40 діб і 60 діб, дорівнює відповідно 4,87; 5,18; зразків 2–4, що зберігалися за температури 100° С 72·60<sup>2</sup> с; 124·60<sup>2</sup> с; 144·60<sup>2</sup> с – 4,53; 5,20; 5,75.

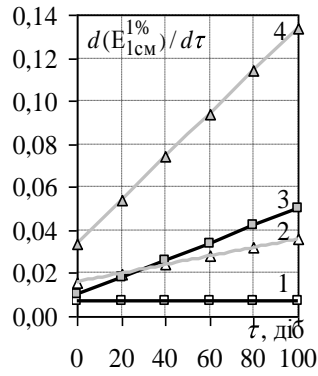
Порівняння в УФ-спектрах зразків ЕАГП (рис. 3) смуги за 268 нм, яка має незначну інтенсивність, також свідчить про помітне збільшення спряжених триєнових структур у зразках ЕАГП 2 і 3 (рис. 3 а) після 40 діб, 60 діб зберігання за температури 50° С і зростання величини питомого поглинання за 268 нм від 3,16 до 3,52. Для зразків, що перебували 5 діб (120·60<sup>2</sup> с) і 6 діб (144·60<sup>2</sup> с) за термічного впливу 100° С (рис. 3 б) показник зростає відповідно від 2,95 до 3,6.

Таким чином, свіжовиготовлений ЕАГП, як і соняшникова олія, на УФ-спектрах має плато за 220...140 нм і дуже слабке поглинання за 270...285 нм. У процесі окиснення плато за 220...140 нм перетворюється на смугу з максимумом поглинання за 232 нм, посилюється поглинання і на ділянці 268 нм тим швидше, чим вище температура, що підтверджується літературними даними [5].

Кількісні зміни процесів окиснення ЕАГП й олії виявлено шляхом вивчення залежності величини питомого поглинання за 232 нм і швидкості її зміни  $d(E_{1\text{см}}^{1\%})/d\tau$  з часом за різних температур (рис. 4, 5).



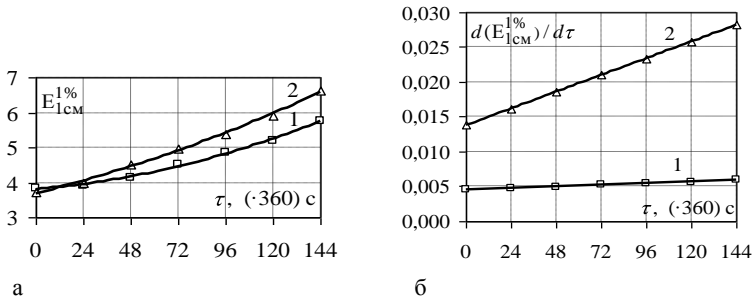
а



б

**Рис. 4. Зміна показника питомого поглинання за 232 нм (а) і швидкості його зміни (б) 0,02% розчинів у ізооктані під час зберігання за температури  $20 \pm 1^\circ \text{C}$ : 1 – ЕАГП; 2 – рафінованої соняшникової олії;  $50 \pm 1^\circ \text{C}$ : 3 – ЕАГП; 4 – рафінованої соняшникової олії**

За 20, 50 (рис. 4), як і за  $100^\circ \text{C}$  (рис. 5) спостерігається більш швидке зростання показників для соняшникової олії (рис. 4: зразки 2, 4; рис. 5: зразок 2), ніж для ЕАГП (рис. 4: зразки 1, 3; рис. 5: зразок 1). Зміна  $d(E_{1\text{см}}^{1\%})/d\tau$  для ЕАГП є незначною; для соняшникової олії – має аутоприскорений характер.



**Рис. 5. Зміна показника питомого поглинання за 232 нм (а), швидкості його зміни (б) 0,02% розчинів у ізооктані під час зберігання за  $100\pm 1^\circ \text{C}$ : 1 – ЕАГП; 2 – рафінованої соняшникової олії**

Природа смуги 232 нм за максимуму поглинання у спектрах олій, що не зазнали термічного впливу, пов'язана з  $\pi \rightarrow \pi^*$  електронним переходом у спряжених гідропероксидах, оскільки величина питомого поглинання корелює з пероксидним числом (ПЧ), й обидва показники зростають із часом схожим чином [6]. Тому було досліджено зміну ПЧ ЕАГП і рафінованої соняшникової олії під час їх зберігання впродовж 100 діб (табл.).

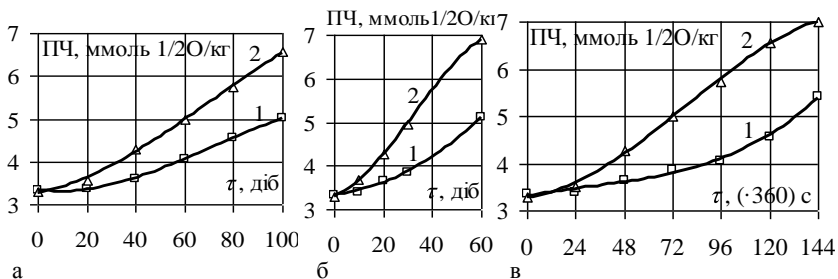
Таблиця

**Зміна пероксидного числа ЕАГП і рафінованої соняшникової олії впродовж їх зберігання**

$\tau$ , діб	ПЧ під час зберігання за температури, ммоль 1/2O/кг			
	$20\pm 1^\circ \text{C}$		$50\pm 1^\circ \text{C}$	
	ЕАГП	Олія	ЕАГП	Олія
0	3,34	3,30	3,34	3,30
10	3,35	3,39	3,40	3,67
20	3,36	3,57	3,65	4,28
30	3,39	3,73	3,86	4,94
40	3,61	4,28	4,67	5,65
60	4,06	5,00	5,12	6,89
80	4,56	5,74	-	-
100	5,01	6,56	-	-

Дані табл. 1 свідчать про більшу стійкість ЕАГП порівняно з олією – максимальний вміст пероксидів в ЕАГП за  $20\pm 1^\circ \text{C}$  через 100 діб дорівнює 5,01 ммоль 1/2O/кг, в олії – 6,56 ммоль 1/2O/кг. Аналогічна тенденція спостерігається і за температури  $50\pm 1^\circ \text{C}$ . Так, ПЧ ЕАГП (5,12 ммоль 1/2O/кг) на 26,6% менше за ПЧ олії (6,98 ммоль 1/2O/кг).

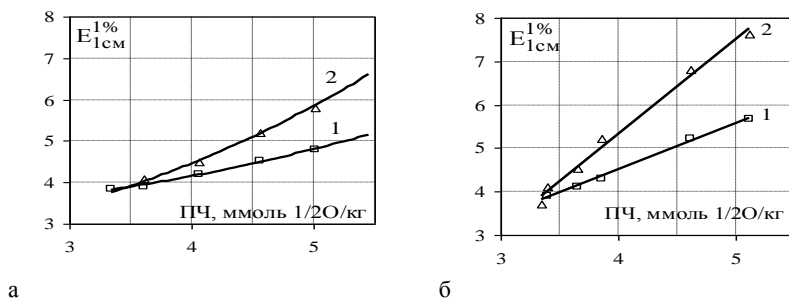
Кінетику накопичення пероксидів під час аутоокиснення ЕАГП і соняшникової олії залежно від температури наведено на рис. 6, 7.



**Рис. 6.** Кінетика накопичення пероксидів у ЕАГП (1) і соняшниковій олії (2) залежно від температури: а –  $20\pm 1^\circ\text{C}$ ; б –  $50\pm 1^\circ\text{C}$ ; в –  $100\pm 1^\circ\text{C}$

Як видно з рис. 6 а–б, кінетика накопичення пероксидів під час зберігання ЕАГП і олії за  $20\pm 1^\circ\text{C}$  і  $50\pm 1^\circ\text{C}$  параболічно зростає з часом і нагадує відповідний характер залежності для величини питомого поглинання (рис. 4). За терміну зберігання  $144\text{--}60^2\text{ с}$  під впливом температури  $100\pm 1^\circ\text{C}$  накопичення пероксидів прискорюється (рис. 6 в) і також корелює з показниками питомого поглинання.

З метою більш повного аналізу даних, отриманих за УФ-спектроскопією і хімічним методом дослідження щодо окиснення ЕАГП і соняшникової олії впродовж зберігання, було побудовано залежності величини питомого поглинання за 232 нм від пероксидного числа і температури (рис. 7).



**Рис. 7.** Залежність питомого поглинання за 232 нм 0,02% розчинів у ізооктані ЕАГП (1) і соняшниковій олії (2) від пероксидного числа під час їх зберігання: а – за  $20\pm 1^\circ\text{C}$ ; б – за  $50\pm 1^\circ\text{C}$

Зміна питомого поглинання залежно від ПЧ (рис. 7 а) за температури  $20\pm 1^\circ\text{C}$  має параболічний характер, як і для залежності



його з часом, і свідчить про переважне збільшення питомого поглинання, що у літературі [5] пов'язується з утворенням спряжених дієнів непероксидного типу. Залежність питомого поглинання від ПЧ за  $50 \pm 1^\circ \text{C}$  (рис. 7 б) для ЕАГП й олії має лінійний характер із кутом нахилу близьким або більшим за  $50^\circ$ , що свідчить про випереджаюче збільшення поглинання за 232 нм порівняно з концентрацією пероксидів, утворення неспряжених дієнів, особливо для олії. Отже, поглинання за 232 нм більш повно характеризує глибину окиснення ЕАГП й олії за  $20 \pm 1$ ,  $50 \pm 1^\circ \text{C}$ , ніж пероксидне число.

Під час вивчення окисної стабільності ЕАГП виявилось, що вони здатні впливати на перебіг процесів окиснення ліпідів і зменшувати швидкість накопичення в них продуктів окиснення. А тому можна передбачити, що в жирах і жиромісних продуктах під дією ЕАГП також гальмуватимуться процеси окисної деструкції ліпідів.

**Висновки.** Таким чином, результатами дослідження доведено спроможність емульгаторів ацилгліцеринної природи, одержаних за м'яких умов із соняшникової олії, стабілізувати окисну деструкцію ліпідів, а також доцільність їх використання як ідеально сумісного з ліпідами та абсолютно безпечного інгредієнта для стабілізації якості жирів і жиромісних продуктів.

#### Список джерел інформації / References

1. Сарафанова Л. А. Применение пищевых добавок в переработке мяса и рыбы. / Л. А. Сарафанова – СПб. : Профессия, 2007. – С. 35, 107.  
Sarafanova, L.A. (2007), *The use of food additives in a meat and fish processing*, Professiya, Sankt-Peterburg, pp. 35, 107.
2. Akoh Casimir C. Food lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology / Casimir C. Akoh, David B. Min. – Taylor & Francis Group. LLC, 2008. Pp. 700, 726–728.  
Akoh Casimir C., Min David B. (2008), “*Food lipids Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*”, Taylor & Francis Group, LLC, pp. 700, 726-728.
3. Демидов И. Н. Получение поверхностно-активных веществ методом переэтерификации этиловых эфиров молочной кислоты с подсолнечным маслом / И. Н. Демидов, О. В. Белоус // Вестник Национального технического университета «ХПИ»: сб. науч. тр. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2010. – № 44. – С. 42–48.  
Demidov, I.N., Belous, O.V. (2010), *Obtaining the surfactants by interesterification of ethyl lactate with sunflower oil*, Vestnik Natsionalnogo tekhnicheskogo universiteta “Kharkovskiy politekhnicheskiiy institut”, no. 44, pp. 42–48.
4. Мурликіна Н. В. Регулювання параметрів переестерифікації соняшникової олії з метою одержання емульгаторів для м'ясних виробів емульсійної структури / Н. В. Мурликіна, М. О. Янчева, О. І. Упатога // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. праць / Харк. держ. ун-т харчування та торгівлі. – Харків, 2012. – Вип. 2 (16). – С. 34–42.

Murlykina, N.V., Yancheva, M.O., Upatova, O.I., (2012), *Parameters adjustment of the sunflower oil interesterification to obtain emulsifiers for the meat products with emulsion structure*, Progresywni technica ta technologii harchovyh vyrobnytstv: zbirnik naukovykh prats, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Kharkiv, no 2 (16), pp. 34–42.

5. Ушкалова В. Н. Стабильность липидов пищевых продуктов / В. Н. Ушкалова. – М. : Агропромиздат, 1988. – С. 136–139.

Ushkalova, V.N. (1988), *Stability of lipid of foodstuffs* [Stabilnost' lipidov pischevikh produktov], Agropromizdat, Moscow, pp. 136-139.

6. Максимец В. П. Обоснование и совершенствование методов контроля качества пищевых продуктов : дис. д-ра техн. наук : 05.18.13, 05.18.16 / Максимец Виталий Павлович. – Харьков, 1989. – С. 121.

Maksimets, V.P. (1989), *Substantiation and perfection of methods quality control for foodstuffs* [Obosnovanie i sovershensvovanie metodov kontrolya kachestva pischevikh produktov: dis. ... dok. tehn. nauk], p. 121.

**Мурликiна Наталя Вiталiївна**, канд. техн. наук, факультет товарознавства i торговельного пiдприємництва, Харкiвський державний унiверситет харчування та торгiвлi. Адреса: вул Клочкiвська, 333, м. Харкiв, Україна, 61051. Тел.: 349-45-66, 0982809155; e-mail: [natmur@pochta.ru](mailto:natmur@pochta.ru).

**Мурлыкiна Наталья Витальевна**, канд. техн. наук, факультет товароведения и торгового предпринимательства, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 349-45-66, 0982809155; e-mail: [natmur@pochta.ru](mailto:natmur@pochta.ru).

**Murlykina Natalia**, Ph. D. in Technical, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Klochkivska St. 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 349-45-66, 0982809155; e-mail: [natmur@pochta.ru](mailto:natmur@pochta.ru).

*Рекомендовано до публiкацiї канд. техн. наук Н.В. Федак, канд. техн. наук О.І. Упатовою.*

*Отримано 1.08.2014. ХДУХТ, Харкiв.*