

**Т.А. ФІЛІПЕНКО***Національний університет біоресурсів і природокористування України***Н.Ю. ГРИБОВА***Українська лабораторія якості і безпеки продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України*

## ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ТА АНТИОКСИДАНТНОЇ ДІЇ В НІЙ ФЕНОЛІВ

Результати дослідження поглиблюють знання кінетики окиснення і антиоксидантної стабілізації ріпакової олії, є корисними для фахівців харчової і переробної галузі. Досліджена кінетика процесів окиснення ріпакової олії в різних умовах і дана оцінка антиоксидантної стабільності цієї олії. Встановлені і з'ясовані особливості хемілюмінесценції в досліджуваному процесі. Досліджена ефективність іонолу і  $\alpha$ -нафтолу в діапазоні концентрацій від  $0,2 \cdot 10^{-3}$  М до  $3,0 \cdot 10^{-3}$  М. Встановлено, що іонол в 1,3 рази є більш ефективним антиоксидантом ніж  $\alpha$ -нафтол.

**Ключові слова:** ріпакова олія, окиснення, хемілюмінесценція, фенольні антиоксиданти.

За останні роки значно збільшилися обсяги світового виробництва і споживання ріпакової олії, що зумовлено її біологічними особливостями і дешевизною. Ріпакова олія застосовується для виготовлення маргаринів, майонезів, соусів, у хлібопекарській та кондитерській промисловостях, для приготування емульсій і суспензій в фармацевтії і т.і. Значна увага до цієї олії пов'язана і з використанням її для одержання біодизельного палива [1 – 2].

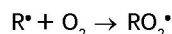
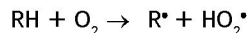
Особливістю жирнокислотного складу харчової ріпакової олії є присутність у складі гліцеридів значної кількості олеїнової кислоти (до 65 %), до 12 % ліноленової кислоти та до 5 % ерукової кислоти, що відрізняє цю олію від традиційних для України соняшникової і кукурудзяної, у складі гліцеридів яких міститься переважно лінолева кислота і відсутні ліноленова, ерукова та ейкозенова кислоти [3 – 4]. Все це може обумовлювати значні відмінності в стабільності ріпакової олії до окиснення. Відрізняється суттєво ріпакова олія і за складом і вмістом супроводжуваних речовин. В першу чергу це стосується органічних сполук сульфуру (тіоглюкозидів), сірковмісних амінокислот та пігментів групи хлорофілу, які є відомими прооксидантами. З іншого боку в складі ріпакової олії достатньо високий вміст і речовин — антиоксидантів: каротиноїдів (до 0,007 мас. %), фосфоліпідів (0,5 – 1,2 мас. %), токоферолів (0,05 – 0,09 мас. %) стеролів (0,5 – 1 мас. %) [4 – 5]. Склад токоферолів в оліях ліноленової групи, до якої належить і ріпакова, також інший в порівнянні з соняшnikовою олією, яка містить майже 95 %  $\alpha$ -токоферолу. Все вище зазначене може в сукупності обумовлювати не тільки визначену стабільність ріпакової олії до окиснювальних перетворень, але і впливати на ефективність дії в цій олії антиоксидантів. Зазначені проблеми на жаль не знайшли дотепер чіткого вирішення, що створює відповідні труднощі при практичному використанні ріпакової олії.

Мета дослідження. Вивчення особливостей кінетики окиснення ріпакової олії в різних умовах та антиоксидантної дії фенолів у цих процесах.

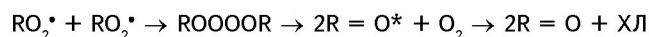
Матеріали і методики дослідження. Об'єктом дослідження була харчова ріпакова олія виробництва «Стожар», яка відповідає вимога ДСТУ і ТУУ. Окиснення олії проводили в прискорених кінетичних режимах ініційованого процесу (343К) і автоокиснення (393К) в реакторі барботажного типу з безперервною подачею в систему повітря. В якості розчинника

використовувався хлорбензол (ХБ) у співвідношенні з олією 1:1. Як ініціатор окиснення був азодіізобутиронітрил (АІБН) у концентрації 0,02 М. Контролювали кінетику процесу за накопиченням продуктів окиснення — пероксидів (ROOH), які визначалися йодометричним методом [6] і виражалися у % I<sub>2</sub> (ПЧ), а також за інтенсивністю хемілюмінесценції (ХЛ), яка реєструвалася в автоматичному режимі на приладі, описаному в [7]. Активатор ХЛ — дибро-мантрацен (ДБА). Фенольні антиоксиданти іюнол та α-нафтол очищували пере-кристалізацією і сублімацією.

Результати дослідження. Відомо, що окиснення рослинних олій (RH) відбувається за радикально-ланцюговим механізмом [8]:



У надлишку O<sub>2</sub> обрив ланцюгів окиснення йде за реакцією рекомбінації пероксирадикалів (RO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) з виникненням хемілюмінесцентного світіння (ХЛ):



Інтенсивність (I<sub>0</sub>) ХЛ залежить від концентрації пероксирадикалів, яка в свою чергу, залежить від швидкості окиснювального процесу. На рис. 1 наведені кінетичні криві накопичення пероксидів при ініційованому окисненні ріпакової олії у порівнянні з соняшниковою, звідки можна бачити, що в даних умовах стабільність до окиснення обох олій майже однакова, незважаючи на суттєві відмінності в їх складах. Приблизно однакові періоди індукції окиснення (30 хв.) узгоджуються з близьким загальним вмістом у цих оліях природних антиоксидантів (АО) — токоферолів на рівні 40 – 75 мг % [3]. Після виходу з періоду індукції ріпакова олія окиснюється трохи повільніше, ніж соняшnikова, що пов'язано зі значним вмістом у складі її гліцеридів залишків олеїнової кислоти з одним подвійним зв'язком.

При високотемпературному (393К) автоокисненні олій, ініційованому розкладом відповідних пероксидів (ROOH), спостерігається більша антиоксидантна стабільність соняшникової олії що, ймовірно, пов'язано з різною стійкістю до розкладання на радикали утворюваних у оліях пероксидів.

Кінетичні криві зміни хемілюмінесценції при ініційованому окисненні ріпакової і соняшникової олій наведені на рис. 2. Видно, що ХЛ в процесі окиснення ріпакової олії (кр. 2) дуже відрізняється від соняшникової олії (кр. 1). Після закінчення періоду індукції на кривій 2 спостерігається потужне і нетривале підвищення ХЛ, зумовлене, ймовірно, окисненням у складі гліцеридів найбільш ненасичених залишків ліноленової кислоти, пероксирадикали якої більш активні. Після витрачання цих залишків починається окиснення більш насичених складових гліцеридів (олеїнової, ерукової, ліолевої кислот), що відповідає виходу процесу на стаціонарний рівень. Висота максимуму на кр. 2 прямо пропорційна концентрації в олії ініціатора окиснення, що підтверджує зв'язок ХЛ з концентрацією та активністю пероксирадикалів.

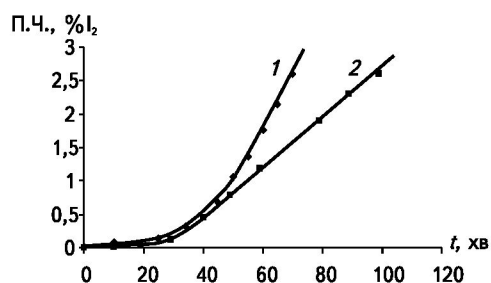


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення ПЧ при окисненні олій в розчині ХБ (1:1):  
1 — соняшnikова олія; 2 — ріпакова олія.  
T = 343 К, C<sub>АІБН</sub> = 2 · 10<sup>-2</sup> моль/л

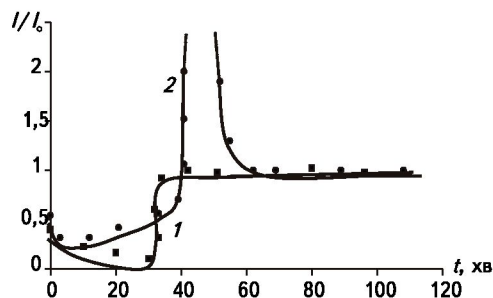


Рис. 2. Залежність ХЛ — світіння від часу при окисненні олій в розчині ХБ (1:1):  
1 — соняшnikова олія; 2 — ріпакова олія.  
T = 343 К, C<sub>АІБН</sub> = 2 · 10<sup>-2</sup> М, C<sub>ДБА</sub> = 2 · 10<sup>-3</sup> М

Водночас введення в олію акцептора радикалів — іонолу призводить до збільшення періоду індукції, зміщення максимуму у часі та зменшення його висоти (рис. 3). Ці факти свідчать про те, що джерелом потужного сплеску ХЛ при окисненні ріпакової олії є саме рекомбінація пероксирадикалів.

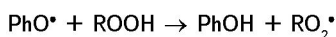
Співставлення кінетичних кривих зміни ПЧ і інтенсивності ХЛ (рис. 1 і 2) показало, що ці залежності описують один процес, який йде з утворенням нестійких продуктів (радикалів) і подальшим їх перетворенням у пероксидні сполуки, що супроводжується хемілюмінесцентним світінням. Введення іонолу (InH) на стаціонарному рівні ХЛ ( $I/I_0 = 1$ ) дозволило виявити два джерела світіння при окисненні ріпакової олії (рис. 4). Перше ( $I_{\text{рад}}$ ) зникає при введенні іонолу, а значить воно обумовлене рекомбінацією пероксирадикалів. Друге ( $I_{\text{мол}}$ ) має нерадикальну природу, тому присутність в системі іонолу в значній концентрації ( $5 \cdot 10^{-4}$  М) не впливає на його інтенсивність. Молекулярна ХЛ має місце і у періоді індукції обох олій (рис. 2). Ймовірно її джерелом може бути реакція термічного розкладу циклічних пероксидів (діоксетанів), які являються одними з продуктів окиснення ненасичених сполук [9]. Термічне розкладання діоксетанів відбувається навіть при невисоких температурах і супроводжується утворенням електронозбуджених продуктів — карбонільних сполук ( $R = O^*$ ).

Порівнювання кінетики ХЛ свіжовиробленої ріпакової олії (рис. 2) і олії після року зберігання у холодильнику показало, що загальний вигляд кінетичної кривої зберігається. В той же час зменшується період індукції (на 8 хв.), внаслідок часткового витрачання токоферолів і, незначно, знижується на кривій висота максимуму.

Додавання до ріпакової олії типових синтетичних антиоксидантів (іонол,  $\alpha$ -нафтол) з метою додаткової її стабілізації дозволило встановити, що обидва феноли (PhOH) гальмують процес низькотемпературного ініційованого окиснення, але просторово — утруднений фенол (іонол) більш ефективний антиоксидант. В даних умовах періоди індукції окиснення прямо пропорційні концентрації фенолів (рис. 5), що свідчить про витрачання фенолів в системі переважно в реакції з пероксирадикалами:  $\text{PhOH} + \text{RO}_2^* \rightarrow \text{ROOH} + \text{PhO}^*$ .

Водночас, при автоокисненні (393К) ріпакової олії, для іонолу спостерігається складна залежність періоду індукції від концентрації. Цей фенол в зазначених умовах при невеликих концентраціях (менше  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л) навіть прискорює процес окиснення, а при більш високих концентраціях виявляється антиоксидантом.

В той же час  $\alpha$ -нафтол взагалі неефективний як АО, що обумовлено високою активністю утвореного з просторово-неутраченого фенолу радикалу ( $\text{PhO}^*$ ), спроможного приймати участь у реакціях продовження ланцюгів:



Такі реакції є причиною втрати  $\alpha$ -нафтолом своїх антиоксидатних властивостей при високих температурах у ненасичених субстратах (олія).

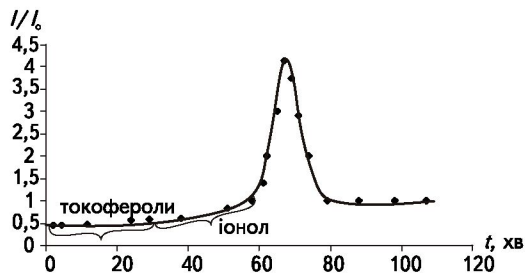


Рис. 3. Кінетична крива ХЛ при окисненні ріпакової олії в розчині ХБ (1:1) з додаванням іонолу ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л).  $T = 343$  К,  $C_{\text{АІВН}} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{ДБА}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л

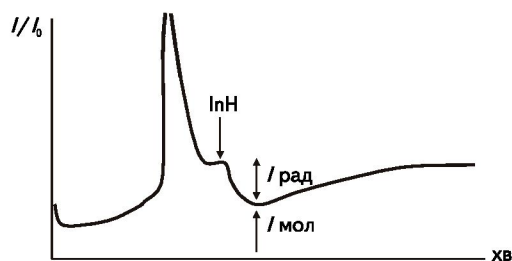


Рис. 4. Кінетика ХЛ при окисненні ріпакової олії в розчині ХБ (1:1)  $C_{\text{АІВН}} = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{ДБА}} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T = 343$  К

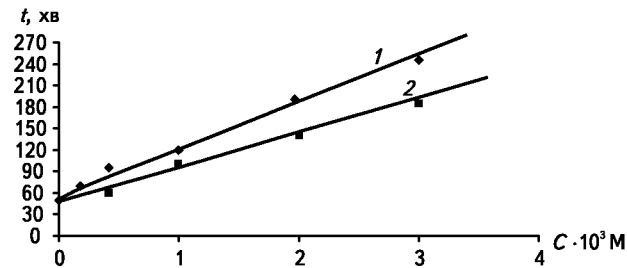


Рис. 5. Залежність періоду індукції ( $\tau$ ) окиснення ріпакової олії в розчині ХБ (1:1) від концентрації іонулу (1) і  $\alpha$ -нафтолу (2)  
 $T = 343 \text{ K}$ ,  $C_{\text{АБН}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

Таким чином, проведене дослідження дозволило встановити деякі особливості окиснення ріпакової олії, хемілюмінесценції в цьому процесі, а також стабілізації олії фенольними антиоксидантами.

**Висновки.** 1. Незважаючи на суттєві відмінності у складах ріпакової і соняшникової олій, їх стабільності до радикально — ланцюгового окиснення близькі. 2. Хемілюмінесценція в процесі окиснення ріпакової олії має характер-

ні відмінності у порівнянні з соняшниковою олією, пов'язані з присутністю в складі її гліцеридів залишків ліноленової кислоти. 3. Встановлено наявність двох незалежних джерел хемілюмінесцентного світіння в процесі окиснення ріпакової олії, з'ясовано їх природу. 4. Для додаткової антиоксидантної стабілізації ріпакової олії доцільно використовувати просторово-утруднені феноли.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Добосина Т. Общие сведения о рапсе и рапсовом масле. / Т. Добосина // Масла и жиры. — 2003. — № 5. — С. 7 — 8.
2. Семенов В.Г. Перспективы применения биодизельного топлива в Украине. / В.Г.Семенов // Масложировая промышленность. — 2007. — № 1. — С. 38 — 40.
3. Некоторые факторы, определяющие стабильность растительных масел к окислению / А.Н. Лисицын, Т.Б. Алымова, Л.Т. Прохорова, В.Н. Григорьева и др. // Масложировая промышленность. — 2005. — № 3. — С. 11 — 15.
4. Эффекты природных и синтетических антиоксидантов в растительных маслах / Л.Н. Лисицын, В.Н. Григорьева, Т.Б. Алымова, Л.Т. Прохорова // Масложировая промышленность. — 2005. — № 6. — С. 4 — 7.
5. Состав жирных кислот и стероидов растительных масел / В.В. Хасанов, Г.Л. Рыжова, К.А. Дычко, Т.Т. Куряева // Химия растительного сырья. — 2006. — № 3. — С. 27 — 31.
6. Руководство по методам исследования, технокимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности / Под ред. В.Н. Ржехина, Л.Г. Сергеева. — Л.: — 1967. — Т. 1. — С. 1052.
7. Хемілюмінесцентні методи дослідження медленних хімічних процесів / В.Я. Шляпінтох, О.Н. Карлукіна, Л.М. Постніков і др. — М.: Наука, 1996. — 300 с.
8. Эмануэль Н.М. Торможение процессов окисления жиров / Н.М.Эмануэль, Ю.Н. Лясковская. — М.: Пищепромиздат, 1961. — 358 с.
9. Шарипов Г.Л. Химия и хемілюмінесценция 1,2-диоксетанов. / В.П. Казаков, Г.А. Толстиков. — М.: Наука. — 1990. — 286 с.

Результаты исследования углубляют знания кинетики окисления и антиоксидантной стабилизации рапсового масла, полезны для специалистов пищевой и перерабатывающей отрасли. Исследована кинетика процессов окисления рапсового масла в различных условиях и дана оценка антиоксидантной стабильности этого масла. Установлены и выяснены особенности хемілюмінесценции в исследуемом процессе. Исследована эффективность ионула и  $\alpha$ -нафтола в диапазоне концентраций от  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  до  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Установлено, что ионулу является в 1,3 раза более эффективным антиоксидантом чем  $\alpha$ -нафтол.

**Ключевые слова:** рапсовое масло, окисления, хемілюмінесценция, фенольные антиоксиданты.

T.A. Filippenko, N.Yu. Gribova

***Kinetics features of oxidation rape oil  
and antioxidant action phenols in its***

The kinetics of oxidation processes rape oil was investigated in different terms and was assessed antioxidant stability of this oil. Was determined and was revealed the chemiluminescence's features in the investigated process. Add to rape oil typical of synthetic antioxidants (ionol,  $\alpha$ -naphthol) in order to further stabilize its revealed that both phenols inhibit the process initiated by low-temperature oxidation, but space — hard to phenol (ionol) more effective antioxidant. In these conditions the induction period of oxidation is directly proportional to the concentration of phenols indicating that consumption of phenols are already largely in response to peroxyradicals. In the reaction of  $\alpha$ -naphthol with peroxyradicals at high temperatures formed active phenols radicals able to participate in the reactions of chain elongation. These reactions are lead to loss of  $\beta$ -naphthol antioxidant properties in unsaturated substrates (oil). Found that ionol is in a more effective antioxidant than  $\alpha$ -naphthol. Ionol to 1.3 times more efficiently inhibits the process low-temperature oxidation. Results of the study deepens the knowledge of the kinetics of oxidation and antioxidant stability of rapeseed oil, are useful for professionals and food processing industry.

**Key words:** Rape oil, oxidation, chemiluminescence, phenolic antioxidants.

*Одержана редколегією 2.04.2012 р.*