

В статье представлены сравнительные данные по жирнокислотному составу и содержанию минорных компонентов, а также окислительной стабильности пищевых растительных масел холодного отжима – льняного, расторопши пятнистой и их смесей. Показано, что, комбинируя льняное масло с маслом расторопши, можно оптимизировать соотношение полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-3 и омега-6, гомологов токоферола, других минорных компонентов и получить таким образом продукт с новыми улучшенными свойствами для использования в диетическом питании. Предложены эффективные антиоксиданты для смесей изученных масел. Полученные данные использованы при разработке рецептур биологически активных добавок к пище на основе масел из семян льна и расторопши, полезных для улучшения питания и здоровья человека.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАСЕЛ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА, РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ

Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь

О. И. Шадыро, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии свободнорадикальных процессов;

А. А. Сосновская, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов;

И. П. Едимечева, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов

В настоящее время в диетотерапии и профилактике различных заболеваний, особенно сердечно-сосудистой системы, широко используются полиненасыщенные жирные кислоты (ПНЖК) семейства омега-3 (ω -3). В многочисленных клинических и экспериментальных исследованиях было выявлено, что эти жирные кислоты наряду с гиполипидемическим эффектом оказывают гипокоагуляционное, антиагрегантное, противовоспалительное и иммуномоделирующее действие [1]. Полезные свойства ПНЖК ω -3 обусловлены, главным образом, их влиянием на состав композиций жирных кислот клеточных мембран и продукцию эйкозаноидов. Большинство подобных исследований посвящено изучению эффективности ПНЖК ω -3, входящих в состав рыбных жиров [1, 2]. Растительным жирам в этом смысле уделено гораздо меньше внимания, хотя традиционным в Беларуси сырьем для получения масла, богатого альфа-линоленовой кислотой (АЛК), принадлежащей к семейству жирных кислот омега-3, является семя льна. Комбинируя масло семян льна с другими растительными маслами, можно оптимизировать соотношение ПНЖК омега-3 и омега-6, витаминов и других минорных компонентов и получить таким образом продукт с новыми улучшенными свойствами для использования в диетическом питании. По мнению специалистов подобные сочетания нескольких масел наиболее благоприятно действуют на организм [3]. Интересным представляется использование композиций масел из семян льна (*Linum usitatissimum*) и расторопши пятнистой (*Silybum marianum*) – двух уникальных по своим лечебно-профилактическим свойствам растительных продуктов, известных своими профилактическими и лечебными свойствами. Многочисленными исследованиями показано, что льняное масло проявляет гиполипидемическое, гипотензивное, антиаллергическое, антиаритмическое, тромболитическое свойства, оказывает благотворное влияние в предупреждении и лечении сердечно-сосудистых, онкологических и целого ряда других заболеваний [4]. Масло расторопши, богатое линолевой кислотой (ПНЖК ω -6), токоферолами и другими антиоксидантами, также является продуктом с высокой биологической активностью: обладает противовоспалительным и ранозаживляющим действием, сни-

жает уровень глюкозы в крови, укрепляет стенки кровеносных сосудов, понижает уровень «плохого» холестерина, предотвращая атеросклероз, усиливает иммунную систему, регулирует пищеварение, улучшает аппетит, поддерживает функции печени, стимулирует производство и отток желчи [5]. Создание композиции масел из семян льна и расторопши, богатых ПНЖК ω -3 и ω -6 соответственно, позволит получить продукт с новыми улучшенными свойствами для использования его в диетотерапии.

Существенным недостатком пищевых масел, богатых ПНЖК, особенно АЛК, в молекуле которой присутствуют три двойные связи, является низкий срок хранения из-за высокой способности этих жирных кислот к окислению. Липидное окисление приводит к образованию токсичных соединений, изменению вкуса и запаха масел, снижению их качества и питательной ценности. С другой стороны, в условиях недостатка в организме антиоксидантов (АО) поступление в него ПНЖК может приводить к индукции пероксидного окисления липидов, образованию свободных радикалов со сдвигами в сторону повышения атерогенности и канцерогенеза [6]. Научное решение проблемы стабилизации нутриентных продуктов на основе полиненасыщенных масел имеет критическое значение для обеспечения высоких потребительских свойств и рыночной конкурентоспособности данных продуктов, поэтому актуальным является поиск способов их стабилизации.

Целью данного исследования была разработка устойчивых к окислению биологически активных добавок к пище (БАД) на основе композиций растительных масел холодного отжима из семян льна и расторопши пятнистой для использования продуктов в диетическом питании.

Материалы и методы исследования. Льняное масло (МЛ) и масло расторопши пятнистой (МР) для исследований получали от компании ООО «Клуб «Фарм-Эко» (РБ). Для производства масел использовались семена льна масличного и расторопши пятнистой, возделываемых на территории Республики Беларусь и РФ. Масла были получены путем холодного отжима из сухих очищенных семян на шнековом прессе (температура масла на выходе из пресса не превышала 40 °С) с последующим отстаиванием в течение суток. Полученные пробы масла до начала исследований хранились не более 2-3 суток в темных герметически закрытых стеклянных бутылках при температуре 4-10 °С.

dl- α -Токоферол, d- δ -токоферол, 6-О-пальмитоил-L-аскорбиновая кислота были от Sigma-Aldrich, β -каротин – от Fluka, роноксан А и смесь токоферолов (Mixed tocopherols 95) – от DSM Nutritional Products Ltd. Все реагенты, используемые для анализа растительных масел, были аналитической степени чистоты (> 95 %) и использовались без дополнительной очистки. Продажный п-анизидин от РЕАХИМ (РФ) перед использованием очищали с использованием метода вакуумной сублимации. Растворители были хроматографической чистоты от Sigma-Aldrich. Аналитические стандарты использовали: смесь эфиров жирных кислот от Supelco, наборы токоферолов фирмы Merck и фитостеролов от Sigma, каротиноиды от Fluka, коэнзимы Q₉ и Q₁₀ от Sigma-Aldrich.

Оценку окислительной устойчивости растительных масел и их смесей, а также эффективности антиоксидантов в масле проводили с использованием стандартного метода ускоренного окисления в соответствии с ГОСТ Р 53160-2008 (ИСО 6886: 2006). Использовали прибор 892 Professional Rancimat, окисление масла проводили при температуре 100 °С и продувке воздуха со скоростью 20 л/ч. Регистрацию индукционного времени выполняли в автоматическом режиме с помощью программы StabNet 1.0. Для каждого образца определяли время индукции не менее 3 раз, полученные результаты усредняли. Эффективность стабилизации окисления (фактор стабилизации) оценивали отношением:

$$\text{ФС} = \text{ИП}_д / \text{ИП}_о,$$

где ИП_д – индукционный период в присутствии добавок, ИП_о – индукционный период в контрольной пробе (без добавок).

Скорость окисления растительных масел оценивали также и в нормальных условиях хранения, для чего контрольные образцы масла массой (100 ± 0,1) г и опытные образцы с добавками стабилизаторов хранили в течение 12 и более месяцев в плотно закрытых бутылках из темного стекла, в темноте, при комнатной температуре (20 ± 5) °С. Периодически с интервалом 1-2 ме-

сяца из каждой серии проб изымали три флакона для определения количества гидропероксидов и других показателей качества масла.

Пероксидное, кислотное и анизидиновое числа (ПЧ, КЧ, АЧ) в пробах определяли в соответствии со стандартными методами: СТБ ГОСТ Р 51487-2001, ГОСТ 31933-2012, СТБ 1869-2008 (ISO 6885:2006).

Для определения жирнокислотного состава глицеридов растительных масел проводили их переэтерификацию по стандартному методу (ГОСТ 30418-96) с последующим хроматографическим анализом полученных метиловых эфиров на газовом хроматографе «Shimadzu» GC-17A согласно [7]. Содержание индивидуальных токоферолов и фитостеролов в пробах определяли методом ГЖХ, каротиноидов и коэнзимов Q – методами ВЭЖХ, описанными в [7].

Все измерения были выполнены трижды и результаты представлены как среднее арифметическое \pm стандартное отклонение (SD). Достоверность результатов оценивали с помощью t-критерия Стьюдента. Различия считали достоверными при $P < 0.05$.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены данные по составу композиций жирных кислот масел из семян льна и расторопши пятнистой, а также их смесей при массовом соотношении компонентов, равном 1:1 и 2:1.

Таблица 1. Жирнокислотный состав масел из семян льна и расторопши пятнистой, а также их смесей

Жирная кислота, % от суммы	МЛ	МР	МЛ-МР	
			1:1	2:1
Миристиновая С14:0	0,05 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01
Пальмитиновая С16:0	5,64 \pm 0,22	7,45 \pm 0,29	6,48 \pm 0,18	6,13 \pm 0,20
Пальмитолеиновая С16:1	0,11 \pm 0,01	0,04 \pm 0,002	0,07 \pm 0,01	0,09 \pm 0,01
Стеариновая С18:0	4,72 \pm 0,19	5,30 \pm 0,22	4,99 \pm 0,20	5,02 \pm 0,21
Олеиновая С18:1 (ω -9)	16,20 \pm 0,64	24,22 \pm 1,11	20,18 \pm 0,81	18,94 \pm 0,73
Линолевая С18:2 (ω -6)	15,89 \pm 0,065	56,12 \pm 2,60	35,96 \pm 1,56	29,42 \pm 1,34
α -Линоленовая С18:3 (ω -3)	56,91 \pm 2,57	0,31 \pm 0,02	28,54 \pm 1,34	37,90 \pm
Арахидиновая С20:0	0,21 \pm 0,01	3,04 \pm 0,12	1,60 \pm 0,07	1,17 \pm 0,04
Гондоиновая С20:1	-	0,76 \pm 0,03	0,38 \pm 0,02	0,30 \pm 0,02
Бегеновая С22:0	0,19 \pm 0,01	2,08 \pm 0,08	1,05 \pm 0,04	0,80 \pm 0,04
Эруковая С22:1	0,08 \pm 0,03	-	0,04 \pm	0,04 \pm
Лигноцериновая С24:0	-	0,60 \pm 0,02	0,28 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01
НЖК*	10,81 \pm 0,40	18,55 \pm 0,07	14,55 \pm 0,06	13,07 \pm 0,07
МНЖК*	16,39 \pm 0,68	25,02 \pm 0,96	20,54 \pm 0,82	19,28 \pm 0,73
ПНЖК*	72,80 \pm 4,55	56,43 \pm 2,96	64,62 \pm 4,32	67,34 \pm 4,54
Соотношение ω -6/ ω -3	0,28	181,03	1,26	0,77

* НЖК: насыщенные ЖК (сумма), МНЖК: мононенасыщенные ЖК (сумма), ПНЖК (сумма)

Согласно полученным экспериментальным данным изученные образцы растительных масел существенно различаются по жирнокислотному составу: содержание насыщенных и мононенасыщенных жирных кислот в масле расторопши в 1,7 и 1,5 раза соответственно больше, чем в льняном масле, при этом на долю олеиновой кислоты приходится 96,8 и 98,8 % мононенасыщенных кислот этих масел. Содержание ПНЖК в масле льняном и масле расторопши – 72,80 и 56,43 % соответственно, однако состав композиций ПНЖК этих растительных масел различается: в льняном масле содержание АЛК (омега-3) в 3,6 раза превышает содержание линолевой кислоты (омега-6), в то время как в масле расторопши содержание АЛК мало и в 181 раза меньше, чем содержание линолевой кислоты. Соотношение ПНЖК ω -6/ ω -3 для масел льняного и расторопши составляет 0,28 и 181,03 соответственно. Известно, что для сохранения здоровья человека необходима сбалансированность ПНЖК ω -6 и ω -3 [2]. Использование комбина-

ции льняного масла с маслом расторопши позволяет добиться оптимизации соотношения этих жирных кислот. Так, согласно экспериментальным данным (табл. 1) содержание ПНЖК в смесях масел льняного и расторопши составляет 64,62 и 67,34 % при массовом соотношении компонентов 1:1 и 2:1 соответственно, при этом в отличие от индивидуальных масел содержание ω -6 и ω -3 жирных кислот в смесях различается в меньшей степени и их соотношение для изученных смесей составляет 1,26 и 0,77.

В состав растительных масел входят минорные компоненты, обладающие антиоксидантными свойствами – токоферолы, каротиноиды, фосфолипиды, фитостеролы, коэнзимы Q, содержание которых зависит от вида и сорта масличной культуры, ареала и условий ее возделывания, а также технологии извлечения масла. Токоферолы (витамин E) – наиболее распространенные АО в растительных маслах, они конкурируют с ненасыщенными жирами и маслами за пероксидные радикалы липидов, которые взаимодействуют с токоферолами намного быстрее (константы скорости реакций от 10^4 до 10^9 $M^{-1}\cdotсек^{-1}$), чем с липидами (константы скорости реакций от 10 до 60 $M^{-1}\cdotсек^{-1}$). Одна молекула токоферола может защитить от 10^3 до 10^8 молекул ПНЖК при низких величинах пероксидных чисел. Содержание и состав гомологов токоферола является важным показателем питательной ценности растительных масел и их антиоксидантного статуса [8]. На рис. 1 приведены хроматограммы токоферолов льняного масла и масла расторопши.

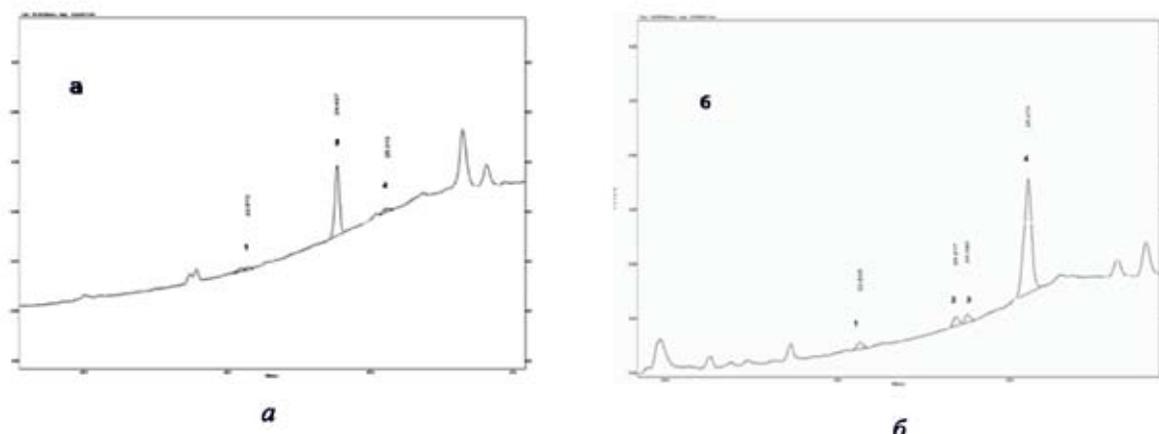


Рис. 1. Хроматограмма токоферолов льняного масла (а) и масла расторопши (б):
1 – δ -токоферол, 2 – β -токоферол, 3 – γ -токоферол, 4 – α -токоферол

Данные по содержанию гомологов токоферола в изученных маслах и их смесях приведены в табл. 2.

Таблица 2. Содержание токоферолов в льняном масле, масле расторопши и в их смесях

Образец	Содержание токоферолов, мг/100 г				Сумма
	α -	β -	γ -	δ -	
МЛ	$2,27 \pm 0,05$	0	$46,55 \pm 1,05$	$1,56 \pm 0,04$	$50,38 \pm 1,20$
МР	$52,45 \pm 1,27$	$4,40 \pm 0,10$	$10,19 \pm 0,23$	$0,93 \pm 0,02$	$67,97 \pm 1,56$
МЛ–МР (1:1)	$27,36 \pm 0,63$	$2,20 \pm 0,04$	$28,37 \pm 0,67$	$1,25 \pm 0,03$	$59,1 \pm 1,35$
МЛ–МР (2:1)	$19,00 \pm 0,43$	$1,47 \pm 0,03$	$34,43 \pm 0,76$	$1,35 \pm 0,03$	$56,24 \pm 1,28$

Согласно данным табл. 2 суммарное содержание токоферолов в исследованном образце масла расторопши в 1,4 раза превышает содержание токоферолов в льняном масле, причем в масле расторопши α -токоферол является основным структурным изомером токоферола, обладающим высокой E-витаминной активностью, его доля составляет 77,2 % от суммы токоферолов. В льняном масле витамин E представлен главным образом γ -токоферолом, доля которого в исследованном образце льняного масла составляет 92,4 % от суммарного содержания токоферолов. γ -Токоферол в растительных маслах в большинстве случаев ведет себя как более сильный

антиоксидант по сравнению с α -токоферолом, но обладает значительно более низкой, чем α -токоферол, Е-витаминной активностью [8]. В смеси льняного масла и масла расторопши в массовом соотношении 1:1 содержание α - и γ -токоферолов примерно одинаково. В смеси этих масел в соотношении 2:1 основным токоферолом является γ -токоферол.

Фитостеролы (ФС) составляют большую часть неомыляемой фракции растительных масел и присутствуют в маслах в свободном состоянии и в виде сложных эфиров высших ЖК, а также в виде гликозидов. ФС, потребляемые с пищей, эффективно снижают уровень общего холестерина и холестерина липопротеинов низкой плотности в плазме крови, способствуют укреплению иммунитета за счет стимуляции выработки Т-лимфоцитов, проявляют противовоспалительную, противоопухолевую, антибактериальную, антиаллергическую активность [9]. Полученные нами данные по содержанию фитостеролов в масле расторопши, льняном масле и в их смесях представлены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание фитостеролов (мг/100 г) в масле расторопши, масле льняном и их смесях

Фитостеролы	МЛ	МР	МЛ-МР (1:1)	МЛ-МР (1:1)
Кампестерол	111,50 ± 4,46	29,40 ± 1,03	70,26 ± 3,02	81,16 ± 3,40
Стигмастерол	34,17 ± 1,23	49,98 ± 1,80	43,05 ± 1,73	41,34 ± 1,65
β -Ситостерол	226,66 ± 9,08	194,52 ± 7,75	210,85 ± 8,12	218,85 ± 8,79
Δ^5 -Авенастерол	44,45 ± 1,85	7,65 ± 0,32	25,12 ± 0,95	30,03 ± 1,24
Циклоартенол	218,82 ± 8,70	0	105,46 ± 4,82	146,87 ± 6,42
Δ^7 -Стерол	0	69,22 ± 2,97	33,87 ± 1,19	22,86 ± 0,87
Другие	14,79 ± 0,61	46,93 ± 2,12	34,53 ± 1,24	26,32 ± 0,91
Сумма	650,39 ± 26,64	397,70 ± 16,68	523,14 ± 22,46	567,43 ± 23,81

Из полученных данных следует, что основными фитостеролами в льняном масле являются β -ситостерол, циклоартенол и кампестерол, доля которых от суммарного содержания фитостеролов составляет 34,85, 33,64 и 17,14, % соответственно. В масле расторопши основными стеролами являются β -ситостерол, Δ^7 -стерол и стигмастерол, содержание которых составляет 48,91, 17,40 и 12,57 % от суммарного содержания стеролов соответственно.

Растительные масла содержат также и такие важные для обмена веществ биологически активные минорные компоненты, как каротиноиды, наиболее изученный из которых – β -каротин. Каротиноиды защищают липиды от фотоинициированного окисления за счет способности переводить синглетный кислород из его возбужденного синглетного состояния в менее активное – триплетное благодаря наличию в составе каротиноидов полиеновой системы, состоящей из 11 сопряженных двойных связей. Кроме этого, они могут ингибировать пероксидное окисление липидов также за счет реакций переноса водорода или переноса электрона [10]. Нами определено содержание каротиноидов в масле расторопши и в льняном масле. Согласно экспериментальным данным основным каротиноидом льняного масла является лютеин, содержание которого для исследованного образца составило (2,74 ± 0,10) мг/100г, содержание β -каротина – (0,52 ± 0,02) мг/100г. В масле расторопши каротиноиды присутствуют в значительно меньшем количестве, основным каротиноидом является зеаксантин. Для изученного образца масла содержание зеаксантина составило (0,17 ± 0,006) мг/100 г, другие каротиноиды не обнаружены.

Коэнзим Q_{10} – природное вещество, обладающее выраженным антиоксидантным действием, антистрессовыми и антиканцерогенными свойствами, усиливающее иммунную защиту организма и способствующее торможению процессов старения [11]. В растительных маслах присутствуют коэнзимы Q_6 - Q_{10} , которые наряду с другими минорными компонентами масел обеспечивают их антиоксидантную защиту. Хроматограмма коэнзимов Q льняного масла приведена на рис. 2.

Согласно результатам анализа содержание коэнзима Q_{10} в исследованных образцах масел льняного и расторопши достаточно велико и составляет (9,26 ± 0,34) и (8,29 ± 0,28) мг/100 г соответственно. Коэнзим Q_9 присутствует в этих маслах в меньших количествах: (4,17 ± 0,15) и (1,39 ± 0,05) мг/100г соответственно.

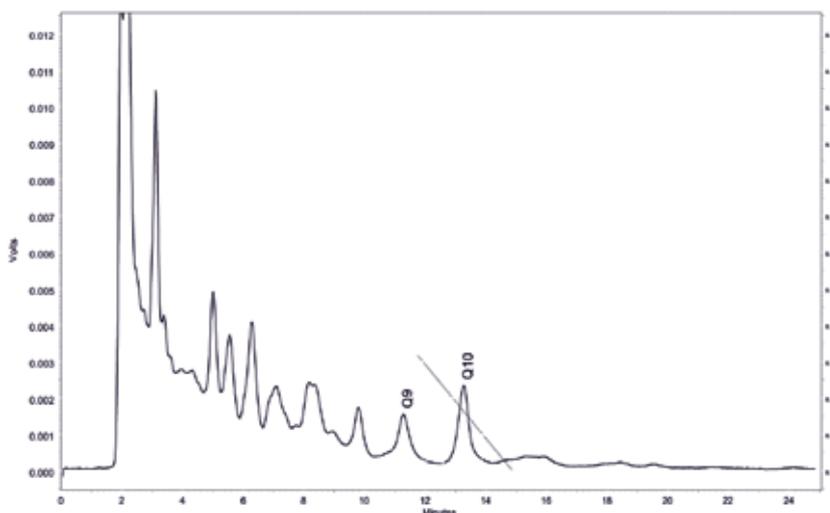


Рис. 2. Хроматограмма коэнзимов льняного масла

Для оценки качества и степени окислительной порчи растительных масел обычно используют пероксидное, кислотное и анизидиновое числа. Нами определены эти показатели для различных образцов масла из семян рапса пятнистой и для сравнения – льняного масла, полученных путем отжима в одинаковых условиях. Изучено 5 различных образцов масла рапса и более 10 образцов масла льняного. Согласно экспериментальным данным КЧ, характеризующее суммарное содержание в масле свободных жирных кислот, для изученных образцов масла рапса изменялось в интервале 2,32-3,94 мг КОН/г, для образцов льняного масла – 1,18-1,26 мг КОН/г. Величины пероксидных чисел, характеризующих содержание первичных продуктов окисления – гидропероксидов – в исследованных образцах масла рапса составили 2,10-4,62 мг-экв O_2 /кг, в льняном масле – 1,04-2,88 мг-экв O_2 /кг. В смесях льняного масла (ПЧ = 1,04 мг-экв O_2 /кг) с маслом рапса (ПЧ = 2,10 мг-экв O_2 /кг) содержание гидропероксидов составило 1,57 и 1,39 мг-экв O_2 /кг при массовом соотношении масел 1:1 и 2:1 соответственно. Значения анизидиновых чисел, характеризующих степень окислительной деструкции липидов и содержание вторичных продуктов окисления, главным образом, α - и β -ненасыщенных альдегидов, для масла рапса изменялись в интервале от 0,52 до 0,67 у. е., для льняного масла – от 0,73 до 2,48 у. е.

Окислительную устойчивость масел льняного, рапса и их смесей определяли в условиях ускоренного окисления с использованием прибора Rancimat. В табл. 4 приведены значения периодов индукции окисления этих масел, характеризующие их окислительную устойчивость.

Таблица 4. Значения периодов индукции окисления растительных масел при температуре 100 °С и продувке воздуха

Образец	ИП, ч
МЛ	4,26 ± 0,08
МР	11,45 ± 0,21
МЛ–МР (1: 1)	5,50 ± 0,11
МЛ– МР (2: 1)	4,80 ± 0,10

Из данных табл. 4 видно, что окислительная стабильность масла рапса существенно выше, чем льняного масла: величина индукционного периода (индекса окислительной стабильности) для исследованного образца масла рапса в 2,7 раза больше, чем льняного масла, что связано с меньшей степенью ненасыщенности жирных кислот масла рапса (табл. 1). При этом окислительная устойчивость смесей этих масел незначительно превышает устойчивость льняного масла и возрастает с увеличением соотношения ω -6 / ω -3 жирных кислот. Так, период индукции окисления увеличивается от 4,26 для льняного масла до 4,80 и 5,50 для его смесей с маслом рапса в массовом соотношении 1:1 и 2:1 соответственно, при этом ве-

личины соотношения жирных кислот ω -6 / ω -3 также увеличиваются от 0,28 для льняного масла до 0,77 и 1,26 для соответствующих смесей его с маслом расторопши (см. табл. 1)

С целью обеспечения эффективной антиокислительной защиты смесей льняного масла и масла расторопши нами изучено влияние ряда синтетических и природных ингибиторов окисления на устойчивость масел к окислению. Исследованы жирорастворимый эфир аскорбиновой кислоты аскорбилпальмитат (АП), β -каротин (β -car), α - и δ -токоферолы, смесь токоферолов (Mixed tocopherols 95), содержащая изомерные токоферолы, %: α – 12, β – 1, δ – 22, γ – 63, а также роноксан А (композиция, включающая 25 % АП, 5 % α -токоферола, 70 % лецитина) и композиции АП с токоферолами. В табл. 5 приведены значения периодов индукции окисления и факторов стабилизации масел с добавками различных антиоксидантов (АО).

Таблица 5. Значения периодов индукции окисления смесей растительных масел и эффективность ингибирования (ФС) окисления масел АО при температуре 100 °С и продувке воздуха

Массовое соотношение масел в смеси МЛ–МР	Антиоксидант	Массовая доля АО в масле, %	ИП, ч	ФС
1:1	АП	0,02	8,97 ± 0,17	1,63
		0,04	14,36 ± 0,26	2,61
2:1	АП	0,02	9,98 ± 0,18	2,08
		0,04	14,98 ± 0,28	3,12
2:1	α -Токоферол + АП	0,05 + 0,02	10,18 ± 0,18	2,12
		0,05 + 0,04	15,55 ± 0,27	3,24
1:1	δ -Токоферол + АП	0,05 + 0,02	9,24 ± 0,18	1,68
		0,05 + 0,04	15,02 ± 0,24	2,73
2:1	δ -Токоферол + АП	0,05 + 0,02	10,56 ± 0,19	2,20
		0,05 + 0,04	15,89 ± 0,24	3,31
1:1	Смесь токоферолов + АП	0,05 + 0,04	13,26 ± 0,22	2,41
		0,10 + 0,04	13,86 ± 0,21	2,52
2:1	Смесь токоферолов + АП	0,05 + 0,04	14,50 ± 0,23	3,02
		0,10 + 0,04	14,88 ± 0,25	3,10
1:1	Реноксан А	0,05	7,26 ± 0,13	1,32
		0,10	8,75 ± 0,14	1,59
		0,20	14,19 ± 0,22	2,58
2:1	Реноксан А	0,05	7,10 ± 0,12	1,48
		0,10	9,79 ± 0,17	2,04
		0,20	14,64 ± 0,22	3,05
1:1	β -car + АП	0,015 + 0,04	15,28 ± 0,24	2,78
2:1	β -car + АП	0,015 + 0,04	16,03 ± 0,25	3,34

Согласно данным табл. 5, аскорбилпальмитат и его композиции с α - и δ -токоферолами, смесью токоферолов (Mixed tocopherols 95), а также α -токоферолом и лецитином (роноксан А) эффективно ингибируют окисление смесей льняного масла с маслом расторопши, при этом эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации АП и массовой доли льняного масла в смеси масел. Фактор стабилизации смесей масел при концентрации АП в маслах 0,04-0,05 % составляет 2,52-2,73 и 3,05-3,31 при массовом соотношении масел льняного и расторопши 1:1 и 2:1 соответственно. Более высокая эффективность ингибирования окисления смеси с большей массовой долей льняного масла может быть обусловлена различиями в составе композиций жирных кислот изученных масел, а также составе композиций эндогенных антиоксидантов, из которых основными являются токоферолы. Льняное масло содержит большее количество ПНЖК, 78,2 % из которых приходится на АЛК, а также большее количество γ -токоферола (табл. 1 и 2). При ингибировании токоферолами процессов липидного окисления образуются токофероксильные радикалы токоферолов. Аскорбиновая кислота и ее эфиры способны регенерировать токоферолы, содержащиеся в растительных маслах и добавляемые

в составе стабилизирующих композиций, восстанавливая их радикалы до исходных молекул и тем самым пролонгируя антиоксидантное действие токоферолов [8]. В льняном масле за счет высокого содержания линоленовой кислоты процессы окисления протекают более интенсивно по сравнению с маслом расторопши, следовательно, для их ингибирования в большей степени расходуется эндогенные токоферолы. Поэтому для смесей с большей массовой долей льняного масла введение АП и композиций на его основе должно приводить к более выраженному формированию антиоксидантного эффекта и стабилизации смеси масел. При использовании указанных стабилизирующих композиций обеспечивается не только стабилизация льняного масла, но и обогащение его токоферолами и лецитином.

Так как изученные масла, особенно масло расторопши, содержат мало каротиноидов, присутствующих, главным образом, в виде зеаксантина и лютеина, обогащение смесей этих масел β -каротином и другими каротиноидами будет способствовать усилению лечебно-профилактического действия масел. При этом согласно [12] токоферолы могут проявлять синергизм с β -каротином в снижении скорости автоокисления соевого и некоторых других полиненасыщенных масел. Полученные нами экспериментальные данные, приведенные в таблице 5, показывают, что добавка к смесям масла льняного с маслом расторопши композиции β -каротина (0,015 %) и аскорбилпальмитата (0,04 %) позволяет повысить окислительную устойчивость смесей в 2,78 и 3,36 раза при массовом соотношении масел 1:1 и 2:1 соответственно.

Изучена окислительная устойчивость смесей двух растительных масел в процессе хранения при комнатной температуре. Данные по изменению основных показателей окислительной порчи при хранении нестабилизированной и стабилизированной с использованием стабилизирующей композиции на основе АП смеси масел льняного и расторопши приведены в табл. 6.

Таблица 6. Изменение показателей качества смеси МЛ–МР (2:1) в процессе хранения при комнатной температуре в закрытых флаконах

Образец смеси масел	Показатели качества	Время хранения, месяцы			
		0	6	12	18
Нестабилизированный	ПЧ, мг-экв O_2 /кг	2,35 ± 0,12	3,68 ± 0,15	6,93 ± 0,21	11,20 ± 0,32
	КЧ, мг КОН/г	1,66 ± 0,04	1,78 ± 0,05	1,99 ± 0,07	2,34 ± 0,12
	АЧ, у. е.	1,18 ± 0,06	1,47 ± 0,05	2,04 ± 0,09	4,54 ± 0,18
Стабилизированный	ПЧ, мг-экв O_2 /кг	1,39 ± 0,04	1,39 ± 0,05	1,44 ± 0,06	1,56 ± 0,07
	КЧ, мг КОН/г	1,66 ± 0,04	1,66 ± 0,04	1,70 ± 0,05	1,82 ± 0,08
	АЧ, у. е.	1,18 ± 0,07	1,20 ± 0,06	1,32 ± 0,07	1,54 ± 0,08

Из данных таблицы видно, что добавка стабилизирующей композиции эффективно защищает смесь изученных растительных масел от окислительных изменений в процессе хранения.

Вышеприведенные данные использованы при разработке рецептур БАДов на основе льняного масла и масла расторопши. Производство БАД «Масло расторопши – масло льняное плюс» организовано в компании ООО «Клуб «Фарм-Эко» (г. Дрогичин, РБ).

С целью создания устойчивых к окислению биологически активных добавок к пище, являющихся источником ПНЖК омега-3, омега-6 и витаминов, определен состав композиций жирных кислот и биологически активных мини-компонентов двух полиненасыщенных растительных масел холодного отжима – льняного и расторопши, а также их смесей в массовом соотношении 1:1 и 2:1. Показано, что, комбинируя льняное масло, богатое АЛК (ω -3) и γ -токоферолом, с маслом расторопши, характеризующимся высоким содержанием линолевой кислоты (ω -6) и α -токоферола, можно оптимизировать соотношение ПНЖК ω -3 и ω -6, гомологов токоферола и других минорных компонентов, E-витаминную и антиоксидантную активность, усилить лечебно-профилактические свойства компонентов смеси и получить таким образом продукт с новыми улучшенными свойствами для использования в диетическом питании. Обогащение смесей этих масел β -каротином, который является в организме провитамином А, способствует усилению лечебно-профилактического действия масел. Изучена окислительная устойчивость масел льняного, расторопши и их композиций. Установлено, что устойчивость к окислению масла расторопши

в 2,7 раза выше, чем льняного масла, при этом окислительная устойчивость смесей этих масел незначительно превышает устойчивость льняного масла и возрастает с увеличением соотношения ω -6/ ω -3 жирных кислот. Показано, что для обеспечения эффективной антиокислительной защиты смесей льняного масла и масла расторопши в качестве ингибитора окисления могут быть использованы жирорастворимые эфиры аскорбиновой кислоты и композиции на их основе, обеспечивающие увеличение окислительной устойчивости смесей в 2,5-2,8 и 3,1-3,4 раза при массовом соотношении льняного масла и масла расторопши 1:1 и 2:1 соответственно. Полученные данные использованы при разработке рецептур БАДов на основе изученных растительных масел

ЛИТЕРАТУРА

1. Swanson, D. Omega-3 Fatty Acids EPA and DHA: Health Benefits Throughout Life / D. Swanson, R. Block, S. A. Mousa // Adv. Nutr. – 2012. – V. 3. – P. 1–7.
2. Simopoulos, A. P. The Importance of the omega-6/omega-3 fatty acid ratio in cardiovascular disease and other chronic diseases / A. P. Simopoulos // Exp. Biol. Med. – 2008. – V. 233. – № 6. – P. 674–688.
3. Гусева, Д. А. Антирадикальная активность и устойчивость к окислению растительных масел, приготовленных из семян льна, кунжута и расторопши / Д. А. Гусева [и др.] // Вопросы питания. – 2010. – Т. 79. – № 4. – P. 4–8.
4. Flaxseed in human nutrition / Eds. L. U. Thompson, S. C. Cunnane, 2nd ed. – Illinois: AOCs Press Champaign, 2003. – 458 p.
5. Fathi-Achachlouei, B. Milk Thistle Seed Oil Constituents from Different Varieties Grown in Iran / B. Fathi-Achachlouei, S. Azadmard-Damirchi // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2009. – V. 86. – P. 643–649.
6. Halliwell, B. Free Radicals in Biology and Medicine / B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge. – Oxford: Univesity Press, 2007. – 851 p.
7. Шадыро, О. И. Химический состав и окислительная стабильность льняного масла / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // Пищ. пром-сть: наука и технологии. – 2013. – № 4. – С. 99–106.
8. Kamal-Eldin, A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols / A. Kamal-Eldin, L-A. Appelqvist // Lipids. – 1996. – V. 31. – P. 671–701.
9. Piironen, V. Plant sterols: biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition / V. Piironen // J. Sci. Food and Agriculture. – 2000. – V. 80. – P. 51–57.
10. Grapmann, J. Terpenoids as plant antioxidants / J. Grapmann // Vitamins & Hormones. – 2005. – V. 72. – P. 505–535.
11. Ernster, L. Biochemical, physiological and medical aspects of ubiquinone function / L. Ernster, G. Dallner // Biochimica et biophysica acta. – 1995. – V. 1271 (1). – P. 195–204.
12. Choe, E. Mechanisms and factors for edible oil oxidation / E. Choe, D. B. Vin // Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. – 2006. – V. 5. – P. 169–186.

Рукопись статьи поступила в редакцию 10.02.2017

O. I. Shadyro, A. A. Sosnovskaya, I. P. Edimecheva

CHEMICAL COMPOSITION AND OXIDATIVE STABILITY OF FLAXSEED OIL, MILK THISTLE SEED OIL AND THEIR MIXTURES

The article presents comparative data on the fatty acid composition and content of minor components, as well as oxidative stability of edible cold-pressed oils – flaxseed oil, milk thistle seed oil and their mixtures. It has been shown that the combination of flaxseed oil with milk thistle seed oil can optimize the ratio of polyunsaturated fatty acids (PUFAs), omega-3, omega-6, tocopherol homologues and other minor components, and thereby a new product with improved properties for dietary nutrition can be obtained. Effective antioxidants for studied oil mixtures were proposed. The data obtained were used to develop of recipes of biologically active food supplements (BAFS) based on flaxseed oil and milk thistle seed oil that are useful for improving human nutrition and health.