

УДК 665.345.4: 665.256.15

[https://doi.org/10.47612/2073-4794-2020-13-4\(50\)-41-51](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2020-13-4(50)-41-51)

Поступила в редакцию 11.10.2020

Received 11.10.2020

И. П. Едимечева, А. А. Сосновская, О. И. Шадыро*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», г. Минск, Республика Беларусь*

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АНТИОКСИДАНТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛЬНЯНОГО МАСЛА

Аннотация. Изучена эффективность ряда синтетических и природных антиоксидантов (АО) в ингибировании окисления льняного масла. В условиях ускоренного окисления при 100 °С определены значения периода индукции окисления и факторов стабилизации льняного масла в присутствии добавок известных фенольных АО, токоферолов, жирорастворимых эфиров аскорбиновой кислоты и композиций на их основе. Полученные данные свидетельствуют о том, что эфиры аскорбиновой кислоты эффективно ингибируют окисление льняного масла. Стабилизирующее действие аскорбилпальмитата (АП) усиливается с увеличением содержания в масле α -линоленовой кислоты и снижением окислительной устойчивости масла. Аскорбилпальмитат без добавок обеспечивал лучшую эффективность стабилизации, чем некоторые известные композиции на его основе. Получены кинетические закономерности накопления продуктов окисления в процессе хранения льняного масла с добавлением АП при комнатной температуре и свободном доступе воздуха, которые свидетельствуют о высокой ингибирующей активности АП в таких условиях, что обеспечивает возможность увеличения срока хранения стабилизированного масла до 18 и более месяцев.

Ключевые слова: масло льняное, окислительная устойчивость, антиоксиданты, аскорбилпальмитат, сроки хранения

I. P. Edimecheva, A. A. Sosnovskaya, O. I. Shadyro*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

THE APPLICATION OF NATURAL AND SYNTHETIC ANTIOXIDANTS TO INCREASE THE OXIDATION RESISTANCE OF LINSEED OIL

Abstract. The effectiveness of several synthetic and natural antioxidants (AO) in inhibiting the oxidation of linseed oil has been studied. Under the conditions of accelerated oxidation at 100 °C, the values of the induction period of oxidation and stabilization factors of linseed oil in the presence of additives of known phenolic AOs, tocopherols, fat-soluble ascorbic acid esters and compositions based on them were determined. The data obtained indicate that ascorbic acid esters effectively inhibit the oxidation of linseed oil. The stabilizing effect of ascorbyl palmitate (AP) increases with an elevation in the content of α -linolenic acid in the oil and a decrease in the oxidative stability of the oil. One AP provided better stabilization efficiency than some known compositions based on it. Kinetic data on the accumulation of oxidation products in linseed oil with AP additives during the storage at room temperature and with free access of the air were obtained, demonstrating high inhibiting activity of AP under these conditions, which provides a possibility to increase the shelf life of the stabilized oil up to 18 months or more.

Keywords: linseed oil, oxidation stability, antioxidants, ascorbyl palmitate, storage stability

Введение. Льняное масло является самым богатым растительным источником α -линоленовой кислоты (АЛК), относящейся к семейству полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-3, благодаря чему оно оказывает благотворное влияние в предупреждении и лечении сердечно-сосудистых, онкологических и целого ряда других заболеваний [1, 2]. Однако наличие трех двойных связей в молекуле АЛК обуславливает высокую склонность льняного масла к окислению, которое приводит к значительному ухудшению его органолептических свойств и пищевой ценности за короткое время хранения, что ограничивает широкое внедрение льняного масла на рынок пищевых и фармацевтических продуктов.

Для защиты растительных масел, особенно полиненасыщенных, от окислительного старения и увеличения сроков хранения масел традиционно используют антиоксиданты (АО) в качестве ко-

торых, как правило, применяются соединения фенольной природы, способные эффективно взаимодействовать со свободными радикалами, образующимися при окислении [3]. Синтетические АО, такие как бутилгидроксианизол (БОА), бутилгидрокситолуол (БОТ) и трет-бутилгидрохинон (ТБГХ) широко используются в пищевой индустрии, так как они эффективны и менее дороги, чем натуральные АО. Однако их применение в последнее время в ряде стран ограничено из-за возможных токсических последствий [4, 5], что делает актуальной замену синтетических антиоксидантов натуральными, которые являются более безопасными, не проявляющими отрицательного воздействия на организм даже при длительном применении.

Изучению эффективности различных АО в ингибировании окисления льняного масла посвящен ряд исследований. С этой целью использовали синтетические фенольные АО [6] и их композиции с натуральными АО [7], полиамины [8], токоферолы (γ -, δ -, α -) и их смеси [9], аскорбилпальмитат и его композиции с другими с синтетическими и природными антиоксидантами и их синергистами [10–12]. Применяли также экстракты розмарина [13], лабазника [14], синюхи голубой [15], стручкового перца [16], пророщенных соевых бобов [17], имбиря, душистого и черного перца, а также эфирного масла гвоздики [18] и другие растительные экстракты. Литературные данные свидетельствуют о том, что исследованные натуральные и синтетические антиоксиданты не всегда эффективно ингибируют процессы окисления и окислительной деструкции липидов льняного масла. Например, синтетические АО ВНТ и ВНА, а также токоферолы и большинство изученных растительных экстрактов проявляют довольно низкую ингибирующую активность в льняном масле [6, 9, 13, 18]. Поэтому поиск эффективных антиоксидантов и композиций, позволяющих существенно повысить окислительную стабильность и продлить сроки хранения льняного масла и содержащих его продуктов, до сих пор является актуальным.

Цель исследования — разработка эффективных, безопасных и экономичных методов стабилизации льняного масла, позволяющих увеличить сроки его хранения, пригодных для использования в промышленном производстве пищевого льняного масла.

Материалы и методы исследования. Льняное масло для исследований получали от компании ООО «Клуб «Фарм-Эко» (Республика Беларусь). Масло было получено путем холодного отжима из сухих очищенных семян льна масличного на шнековом прессе (температура масла на выходе из пресса не превышала 40 °С) с последующим отстаиванием в течение суток. Пробы масла до начала исследований хранились не более 2–3 суток в темных герметически закрытых стеклянных бутылках при температуре 4–10 °С. Все другие исследованные растительные масла были произведены в промышленном масштабе, получены из торговой сети и не содержали добавок ингибиторов окисления. В исследование использовались следующие нерафинированные масла холодного отжима были: масло расторопши пятнистой (изготовитель — ООО «Фарм-Эко», Беларусь), кунжутное масло (ООО «Аромавита», РФ), оливковое масло (extra vergine) (Olititalia s.r.l., Италия), подсолнечное (ООО «Тан», РФ). Также были изучены кукурузное рафинированное масло (Olititalia s.r.l., Италия, рапсовое рафинированное дезодорированное масло (ОАО «Минский маргаринный завод»).

В работе использовали 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (БОТ), трет-бутилгидрохинон (ТБГХ), 2,5-ди-трет-бутилгидрохинон (ДТБГХ), *n*-пропил-3,4,5-тригидроксibenзоат (пропилгаллат, ПГ), (\pm)- α -токоферол от Sigma-Aldrich; (+)- δ -токоферол, 6-О-пальмитоил-L-аскорбиновую кислоту (АП) от Sigma; 2,2'-метилен-бис (4 метил-6-третбутилфенол) (АО-2246, агидол-2) от Merck; 6-О-стеароил-L-аскорбиновую кислоту (АС) от ChemExper. Роноксан А и смесь токоферолов (Mixed tocopherols 95) были от DSM Nutritional Products Ltd. Аналитические стандарты: смесь метиловых эфиров жирных кислот (RM-2) (C16–C18) от Supelco, метилгептадеканоат, 5- α -холестан, коэнзимы Q₉ и Q₁₀, наборы каротиноидов и фитостеролов от Sigma-Aldrich; смесь токоферолов (α -, β -, γ -, δ -токоферолы) от Calbiochem (Merck). Все реагенты, используемые для анализа растительных масел, были аналитической степени чистоты (> 95 %) и использовались без дополнительной очистки. Прочлажный *n*-анизидин перед использованием очищали с использованием метода вакуумной сублимации. Растворители для ВЭЖХ были хроматографической чистоты от Sigma-Aldrich.

Фенольные АО, эфиры аскорбиновой кислоты и роноксан А добавляли к маслу в виде 1 %-ных растворов в льняном масле, для получения которых исследуемые соединения растворяли в масле при нагревании и перемешивании в атмосфере азота до получения прозрачных растворов. Эти растворы добавляли к льняному маслу в количествах, необходимых для получения требуемой концентрации в масле.

Оценку окислительной устойчивости льняного масла и эффективности антиоксидантов в масле проводили с использованием стандартного метода ускоренного окисления в соответствии с [19]. Использовали прибор 892 Professional Rancimat, окисление масла проводили при температуре 100 °С и продувке воздуха со скоростью 20 л/ч, масса пробы масла составляла 3 г. 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 (фактор стабилизации (ФС)) оценивали отношением периодов индукции окисления (ИП) льняного масла со стабилизирующими добавками и без них.

Скорость окисления льняного масла оценивали также и в условиях его хранения при комнатной температуре (20 ± 5) °C и свободном доступе кислорода воздуха, для чего контрольные образцы масла массой ($100 \pm 0,1$) г и опытные образцы с добавками стабилизаторов хранили в течение 12 и более месяцев в открытых бутылках из темного стекла, в темноте. При этом соотношение площади поверхности контакта с воздухом к объему масла было $0,16 \text{ см}^{-1}$. Для каждой концентрации стабилизатора готовили серии проб масла. Периодически с интервалом 1–2 месяца из каждой серии проб изымали три флакона для определения количества гидропероксидов и других показателей качества масла.

Пероксидное, кислотное, анизидиновое и иодное числа (ПЧ, КЧ, АЧ, ИЧ) в пробах определяли в соответствии со стандартными методами [20–23].

Для определения жирнокислотного состава глицеридов льняного масла проводили их переэтерификацию по стандартному методу [24] с последующим хроматографическим анализом полученных метиловых эфиров на газовом хроматографе «Shimadzu» GC-17A согласно [25]. Содержание жирных кислот (ЖК) рассчитывали методом внутреннего стандарта, используя метилгептадеканоат в качестве стандарта.

Содержание индивидуальных токоферолов и фитостеролов в пробах определяли методом ГЖХ, как описано в [26]. Для определения каротиноидов и коэнзимов Q использовали методы ВЭЖХ, описанные в работе [25].

Все измерения были выполнены в трехкратной повторности, 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. Окислительная устойчивость льняного масла зависит от многих факторов — жирнокислотного состава масла, содержания витаминов и других минорных компонентов, условий отжима масла, качества исходных семян, сроков и условий их хранения, ряда других факторов. В табл. 1 приведены экспериментальные данные для изученных образцов масла из семян разных сортов льна масличного, отличающихся по составу композиций жирных кислот и биологически активных минорных компонентов, а также значениям основных общепринятых показателей качества и ИП, характеризующего окислительную стабильность.

Таблица 1. Характеристика изученных образцов льняного масла из семян различных сортов льна
Table 1. Characteristics of the studied flax oils obtained from seeds of different flax varieties

| | Номер образца масла | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Жирные кислоты, г/100 г: | | | |
| Пальмитиновая С 16:0 | $4,52 \pm 0,20^a$ | $5,64 \pm 0,21^b$ | $4,68 \pm 0,19^a$ |
| Стеариновая С 18:0 | $3,09 \pm 0,14^a$ | $4,72 \pm 0,22^b$ | $5,54 \pm 0,20^c$ |
| Олеиновая С 18:1 (ω -9) | $13,16 \pm 0,63^a$ | $16,25 \pm 0,72^b$ | $23,73 \pm 1,11^c$ |
| Линолевая С 18:2 (ω -6) | $15,27 \pm 0,70^a$ | $15,97 \pm 0,73^a$ | $16,55 \pm 0,76^a$ |
| α -Линоленовая С 18:3 (ω -3) | $63,76 \pm 2,87^c$ | $56,93 \pm 2,96^b$ | $48,99 \pm 2,34^a$ |
| Другие | $0,25 \pm 0,01^a$ | $0,80 \pm 0,04^c$ | $0,50 \pm 0,02^b$ |
| Сумма ПНЖК | $79,03 \pm 4,55^b$ | $72,90 \pm 4,88^b$ | $65,54 \pm 4,62^a$ |
| Токоферолы, мг/100 г: | | | |
| гамма | $46,17 \pm 2,21^a$ | $55,53 \pm 2,66^b$ | $65,32 \pm 3,02^c$ |
| альфа | $2,30 \pm 0,11^c$ | $0,78 \pm 0,03^a$ | $1,13 \pm 0,05^b$ |
| дельта | $1,66 \pm 0,08^c$ | $0,80 \pm 0,03^a$ | $0,95 \pm 0,04^b$ |
| сумма | $50,13 \pm 2,40^a$ | $57,11 \pm 2,71^b$ | $67,40 \pm 3,11^c$ |
| Каротиноиды, мг/100 г: | | | |
| β -каротин | $0,21 \pm 0,02^a$ | $0,28 \pm 0,02^b$ | $0,40 \pm 0,02^c$ |
| лютеин | $1,87 \pm 0,09^a$ | $2,17 \pm 0,11^b$ | $2,47 \pm 0,12^c$ |
| другие | $0,47 \pm 0,03^a$ | $0,57 \pm 0,03^b$ | $0,54 \pm 0,03^b$ |
| сумма | $2,55 \pm 0,14^a$ | $3,02 \pm 0,16^b$ | $3,41 \pm 0,17^c$ |
| Коэнзимы Q, мг/100 г: | | | |
| Q ₁₀ | $2,93 \pm 0,14^b$ | $4,41 \pm 0,37^c$ | $2,14 \pm 0,14^a$ |
| Q ₉ | $1,32 \pm 0,09^b$ | $2,10 \pm 0,09^c$ | $1,09 \pm 0,06^a$ |
| Фитостеролы, мг/100 г: | | | |
| β -ситостерол | $159,62 \pm 5,59^a$ | $185,43 \pm 6,68^b$ | $192,20 \pm 6,34^c$ |
| циклоартенол | $102,45 \pm 3,59^a$ | $117,73 \pm 4,24^b$ | $125,33 \pm 0,18^c$ |
| кампестерол | $197,55 \pm 6,91^b$ | $182,20 \pm 6,55^a$ | $194,23 \pm 6,41^b$ |
| другие | $67,78 \pm 2,37^a$ | $81,28 \pm 7,31^b$ | $75,20 \pm 2,50^b$ |
| сумма | $527,40 \pm 18,45^a$ | $566,64 \pm 20,40^a$ | $586,96 \pm 19,37^b$ |

Окончание табл. 1

| | Номер образца масла | | |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| ПЧ, мг-экв О ₂ /кг | 0,75 ± 0,04 ^a | 1,22 ± 0,07 ^b | 1,28 ± 0,07 ^b |
| КЧ, мг КОН/г | 0,60 ± 0,03 ^a | 0,90 ± 0,04 ^c | 0,78 ± 0,04 ^b |
| АЧ, у. е. | 0,47 ± 0,02 ^a | 0,45 ± 0,02 ^a | 1,14 ± 0,05 ^b |
| ИЧ, г I ₂ /100 г | 192,50 ± 9,20 ^a | 184,70 ± 9,82 ^a | 177,40 ± 8,60 ^a |
| ИП при 100 °С, ч | 3,51 ± 0,07 ^a | 4,25 ± 0,08 ^b | 7,90 ± 0,12 ^c |

a, б, в – значения в каждой строке, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

Согласно полученным данным, содержание ПНЖК в льняном масле изменяется в интервале 65,53–79,03 %, в т. ч. АЛК — 48,99–63,76 %. Льняное масло содержит комплекс минорных компонентов, обеспечивающих естественную антиоксидантную защиту масла, таких как токоферолы, каротиноиды, коэнзимы Q, фитостеролы, фосфолипиды и ряд других соединений. Среди эндогенных АО льняного масла основными являются токоферолы. Содержание токоферолов в изученных образцах масла изменялось от 50,13 до 76,40 мг/100 г, при этом доля γ-токоферола составляла 90,7–97,2 % от всех присутствующих в масле гомологов токоферола. γ-Токоферол, являющийся основным токоферолом льняного масла, в растительных маслах в большинстве случаев ведет себя как более сильный антиоксидант по сравнению с α-токоферолом [27, 28]. Антиоксидантные свойства в растительных маслах проявляют также β-каротин и другие каротиноиды [29], фитостеролы, такие как авенастеролы и др. [30], и ряд других соединений. Основным каротиноидом льняного масла является лютеин, содержание которого составляет 71,9–73,3 % от общего количества каротиноидов, на долю β-каротина приходится 8,2–11,7 % от суммы каротиноидов. Для всех изученных образцов масла основными стеролами являются β-ситостерол, кампестерол и циклоартенол, на долю которых приходится 30,3–32,8, 19,4–21,4 и 32,2–37,5 % соответственно от суммарного содержания фитостеролов. Остальные растительные стеролы (брасикастерол, стигмастерол, Δ⁵-авенастерол, Δ⁷-авенастерол и др.) содержатся в льняном масле в значительно меньших количествах. Масло содержит также коэнзимы Q, из которых основным является коэнзим Q₁₀ (2,14–4,41 мг/100 г). Необходимо принимать во внимание возможность взаимодействия различных АО в процессе окисления. Так, согласно [29] токоферол проявляет синергизм с β-каротином в снижении скорости автоокисления соевого масла. Коэнзим Q₁₀ в восстановленной форме (убихинол) участвует в регенерации токоферола, и между ними установлено проявление синергизма [31]. Присутствие в растительных маслах эндогенных минорных компонентов нужно учитывать при подборе антиоксидантов, обеспечивающих эффективную стабилизацию масел.

Из данных табл. 1 видно, что окислительная стабильность изученных образцов льняного масла снижается с увеличением содержания АЛК и суммарного содержания ПНЖК. Период индукции окисления для образца с содержанием АЛК 48,99 % в 2,3 раза превышает период индукции для образца с содержанием АЛК 63,76 %. При этом содержание токоферолов в образце масла с самой низкой окислительной стабильностью минимально.

Для обеспечения антиокислительной защиты льняного масла нами изучено влияние различных синтетических и природных ингибиторов окисления и их композиций на окислительную устойчивость льняного масла. В условиях ускоренного окисления при температуре 100 °С нами определены значения периодов индукции окисления и эффективности ингибирования льняного масла в присутствии добавок ряда фенольных антиоксидантов, токоферолов, жирорастворимых производных аскорбиновой кислоты и композиций на их основе. Полученные данные приведены в табл. 2.

Согласно экспериментальным данным среди изученных синтетических фенольных антиоксидантов ингибирующая активность в льняном масле заметно выше для ди- и полифенольных соединений по сравнению с монофенолами — агидолом и БОТ. Добавки α- и δ-токоферолов в интервале концентраций 0,02–0,10 % не изменяют окислительную стабильность льняного масла. Добавки смеси токоферолов (Mixed tocopherols 95), содержащей изомерные токоферолы (состав, %: α — 12, β — 1, δ — 22, γ — 63), проявляют несколько большую эффективность в ингибировании окисления льняного масла, чем добавки α- или δ-токоферолов, но значения ФС не превышают 1,30 при концентрациях смеси токоферолов 0,02–0,20 %. В то же время жирорастворимые эфиры аскорбиновой кислоты (АК) и высших жирных кислот — аскорбилпальмитат и аскорбилстеарат — достаточно эффективно увеличивают окислительную стабильность льняного масла: значения ФС для большинства изученных образцов льняного масла составляют 3,2–3,8 при концентрации добавки 0,04 %. Так как АП и АС в организме человека медленно расщепляются на аскорбиновую и пальмитиновую либо стеариновую кислоты, их можно в определенной степени рассматривать как «натуральные» антиоксиданты. Допустимые уров-

ни АП и АС в пищевых жирах и маслах (500 мг/кг) значительно выше, чем для синтетических фенольных АО (75–120 мг/кг) [32], что также является преимуществом эфиров аскорбиновой кислоты, так как позволяет использовать при необходимости их более высокие концентрации.

Т а б л и ц а 2. Влияние добавок антиоксидантов на окислительную устойчивость льняного масла (образец 2)
Table 2. Effects of added antioxidants on oxidation stability of the flaxseed oil (sample 2)

| Антиоксидант | Концентрация АО, масс. % | ИП при 100 °С, ч | Фактор стабилизации |
|---|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Контроль (без добавок) | 0 | 4,25 ± 0,08 ^a | 1,00 ± 0,02 ^a |
| 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (БОТ) | 0,02 | 4,93 ± 0,10 ^c | 1,16 ± 0,03 ^b |
| | 0,04 | 5,48 ± 0,10 ^d | 1,29 ± 0,03 ^c |
| Агидол-2 (2,2'-метилен-бис (4 метил-6-третбутилфенол) | 0,02 | 6,08 ± 0,11 ^f | 1,43 ± 0,04 ^d |
| | 0,04 | 7,14 ± 0,12 ^g | 1,68 ± 0,04 ^e |
| Пропилгаллат | 0,02 | 10,07 ± 0,16 ^h | 2,37 ± 0,08 ^g |
| | 0,04 | 13,43 ± 0,21 ^k | 3,16 ± 0,11 ^h |
| Трет-бутилгидрохинон (ТБГХ) | 0,01 | 18,96 ± 0,30 ^m | 3,99 ± 0,15 ⁱ |
| | 0,02 | 23,33 ± 0,35 ⁿ | 5,49 ± 0,14 ^k |
| | 0,04 | 28,60 ± 0,41 ^p | 6,73 ± 0,17 ^m |
| 2,5-ди- трет-бутилгидрохинон (ДТБГХ) | 0,01 | 11,39 ± 0,20 ^j | 2,68 ± 0,08 ^f |
| | 0,02 | 19,08 ± 0,30 ^m | 4,49 ± 0,14 ⁱ |
| | 0,04 | 25,67 ± 0,38 ^o | 6,04 ± 0,19 ^j |
| Аскорбилпальмитат (АП) | 0,02 | 10,03 ± 0,15 ^h | 2,36 ± 0,06 ^g |
| | 0,04 | 14,45 ± 0,22 ⁱ | 3,40 ± 0,09 ^h |
| Аскорбилстеарат (АС) | 0,02 | 9,86 ± 0,15 ^h | 2,32 ± 0,06 ^g |
| | 0,04 | 14,15 ± 0,22 ⁱ | 3,33 ± 0,10 ^h |
| α-Токоферол | 0,02 | 4,29 ± 0,08 ^a | 1,01 ± 0,03 ^a |
| | 0,05 | 4,20 ± 0,08 ^a | 0,99 ± 0,02 ^a |
| | 0,10 | 4,15 ± 0,08 ^a | 0,98 ± 0,02 ^a |
| δ-Токоферол | 0,02 | 4,17 ± 0,08 ^a | 0,98 ± 0,03 ^a |
| | 0,05 | 4,17 ± 0,08 ^a | 0,98 ± 0,02 ^a |
| | 0,10 | 4,42 ± 0,09 ^b | 1,04 ± 0,03 ^a |
| Смесь токоферолов 95 | 0,02 | 4,38 ± 0,09 ^b | 1,03 ± 0,03 ^a |
| | 0,05 | 4,76 ± 0,09 ^c | 1,12 ± 0,04 ^a |
| | 0,10 | 5,27 ± 0,10 ^d | 1,24 ± 0,03 ^c |
| | 0,20 | 5,74 ± 0,11 ^e | 1,35 ± 0,02 ^d |
| α-Токоферол + АП | 0,05 + 0,04 | 14,20 ± 0,17 ⁱ | 3,34 ± 0,10 ^h |
| δ-Токоферол + АП | 0,05 + 0,04 | 14,58 ± 0,12 ⁱ | 3,43 ± 0,10 ^h |
| Смесь токоферолов 95 + АП | 0,05 + 0,04 | 10,46 ± 0,13 ⁱ | 2,46 ± 0,07 ^g |
| | 0,10 + 0,04 | 10,63 ± 0,14 ⁱ | 2,50 ± 0,07 ^g |
| | 0,20 + 0,04 | 11,14 ± 0,13 ^g | 2,62 ± 0,08 ^f |

(a–p) — значения в одном столбце, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

На рис. 1 приведена зависимость величины фактора стабилизации от концентрации АП в льняном масле в интервале от 0 до 0,10 % для трех образцов льняного масла с различной устойчивостью к окислению. Из полученных данных следует, что стабильность льняного масла существенно увеличивается с ростом концентрации АП. При этом стабилизирующее действие АП усиливается с увеличением содержания АЛК, а, значит, степени ненасыщенности льняного масла, и снижением его окислительной устойчивости. Для изученных образцов льняного масла величины фактора стабилизации при одинаковой концентрации АП обратно пропорциональны значениям индукционного периода окисления, приведенным в табл. 2.

Известно, что аскорбиновая кислота и АП могут действовать как синергисты токоферолов, восстанавливая их радикалы или продукты окисления до исходных молекул и тем самым пролонгируя их антиоксидантное действие [3, 27, 33]. Механизм действия АП в маслах включает регенерацию эндогенных антиоксидантов за счет передачи H-атома, инактивацию металлов и снижение скорости инициирования липидного окисления, восстановление липидных гидропероксидов до более стабильных гидроксисоединений за счет нерадикальных процессов, нейтрализацию кислорода [3]. Для до-

стижения оптимального и наиболее экономичного результата, как правило, используют композиции аскорбилпальмитата с другими антиоксидантами и их синергистами. Согласно полученным нами данным, добавки α - или δ -токоферолов к льняному маслу вместе с АП не приводят к усилению стабилизирующего действия АП, а эффективность стабилизирующих композиций АП и смеси токоферолов (смесь токоферолов 95) существенно ниже, чем одного АП. Известно также, что композиции на основе токоферолов, аскорбилпальмитата и лецитина проявляют очень высокую антиокислительную способность в эмульгированных продуктах, а также в рыбных липидах, содержащих большое количество ПНЖК омега-3 [34, 35]. Нами изучено влияние добавок роноксана А (композиция, включающая 25 % АП, 5 % α -токоферола, 70 % лецитина) при концентрациях 0,05, 0,10 и 0,20 % на устойчивость к окислению льняного масла (образец 5). При концентрации роноксана А 0,20 % в масле содержится 0,05 % АП, 0,01 % α -токоферола и 0,14 % лецитина, однако согласно полученным результатам величина ФС (2,02) при использовании роноксана ниже, чем при той же концентрации (0,05 %) одного АП (ФС = 2,36, рис. 1). При концентрациях роноксана А 0,05 и 0,10 % (0,01 и 0,02 % АП соответственно) величина ФС составляет 1,26 и 1,43 соответственно, а при использовании одного АП в тех же концентрациях ФС составил 1,38 и 1,70 соответственно (рис. 1). Согласно полученным данным добавки к льняному маслу роноксана А не только не обеспечивают усиления антиоксидантного эффекта одного АП, но и снижают его. Таким образом, использование одного АП для стабилизации льняного масла, которое содержит значительное количество нативных АО, в частности, до $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л γ -токоферола, обеспечивает большую эффективность стабилизации, чем известные композиции на основе АП.

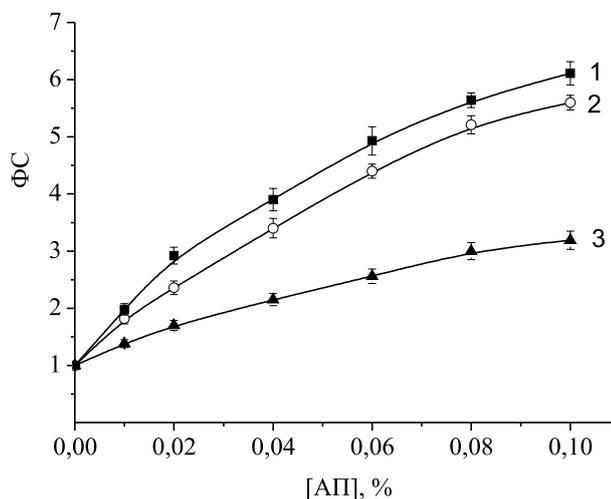


Рис. 1. Зависимость фактора стабилизации от концентрации добавок АП при окислении льняного масла (температура 100 °С): 1, 2, 3 — образцы 1, 2 и 3 (см. табл. 1), соответственно
 Fig. 1. Relationship between the stabilization factor on concentration of the AP additives under conditions of accelerated oxidation of the flaxseed oil at the temperature 100 °С: oils 1, 2 and 3 (see tabl. 1), respectively

Согласно данным, полученным в ходе исследования, АП проявил высокую антиоксидантную активность в льняном масле, которая существенно зависела от содержания АЛК и, следовательно, степени ненасыщенности масла. В связи с этим представлялось интересным оценить ингибирующую активность АП в других пищевых растительных маслах с меньшей степенью ненасыщенности, чем у льняного масла. Ожидалось, что сравнительный анализ значений, которые будут получены для льняного масла и других растительных масел, подтвердит указанное утверждение о зависимости антиоксидантной активности АП от содержания АЛК. В данном случае это можно было бы использовать как еще один аргумент в пользу выбора АП в качестве стабилизатора льняного масла.

Нами исследовано влияние добавок АП на окислительную стабильность ряда растительных масел, производимых в промышленных масштабах, таких как масло из семян расторопши пятнистой, кунжутное, оливковое, подсолнечное, кукурузное, рапсовое. Выбранные масла имеют меньшую степень ненасыщенности, чем льняное масло. Определен состав композиций жирных кислот и токоферолов изученных масел. В табл. 3 приведены данные по окислительной устойчивости различных растительных масел в условиях ускоренного окисления при 100 °С в присутствии и в отсутствие добавок АП, а также данные по содержанию трех основных ненасыщенных жирных кислот и суммарному содержанию ПНЖК, содержанию гомологов токоферола и суммы токоферолов в изученных маслах.

Таблица 3. Влияние добавки аскорбилпальмитата (0,04 %) на окислительную устойчивость растительных масел

Table 3. Effects of adding ascorbyl palmitate (0.04%, w/w) to vegetable oils on their oxidative stability

| Растительное масло | ИП при 100 °С, ч | | ФС | ЖК-состав масла, г/100 г | | | | Содержание токоферолов, мг/100 г | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-------|----------------------------|----------------------------------|---------------|
| | Без добавки | С добавкой | | C18:1 | C18:2 | C18:3 | PUFA | α- | γ- δ- Σ |
| Льняное | 4,25 ± 0,08 ^{aA} | 14,45 ± 0,28 ^{bB} | 3,40 ± 0,13 ^E | C18:1 | 16,25 ± 0,72 ^a | α- | 0,78 ± 0,03 ^a | | |
| | | | | C18:2 | 15,97 ± 0,73 ^b | γ- | 55,53 ± 2,66 ^g | | |
| | | | | C18:3 | 56,93 ± 2,96 ^f | δ- | 0,80 ± 0,03 ^c | | |
| | | | | PUFA | 72,90 ± 4,88 ^g | Σ | 57,11 ± 2,71 ^c | | |
| Рапсовое | 18,7 ± 0,22 ^{aD} | 36,39 ± 0,35 ^{bF} | 1,94 ± 0,04 ^D | C18:1 | 60,68 ± 1,81 ^e | α- | 18,93 ± 0,43 ^b | | |
| | | | | C18:2 | 19,26 ± 0,57 ^c | γ- | 27,73 ± 0,63 ^d | | |
| | | | | C18:3 | 9,93 ± 0,29 ^e | δ- | 3,48 ± 0,08 ^e | | |
| | | | | PUFA | 29,19 ± 0,87 ^b | Σ | 50,14 ± 1,15 ^b | | |
| Кукурузное | 1915 ± 0,22 ^{aD} | 34,40 ± 0,41 ^{bE} | 1,80 ± 0,04 ^C | C18:1 | 32,81 ± 1,00 ^b | α- | 19,01 ± 0,43 ^b | | |
| | | | | C18:2 | 50,69 ± 1,50 ^e | γ- | 45,66 ± 1,05 ^f | | |
| | | | | C18:3 | 2,60 ± 0,07 ^b | δ- | 9,21 ± 0,21 ^f | | |
| | | | | PUFA | 53,29 ± 1,59 ^d | Σ | 76,54 ± 1,76 ^f | | |
| Подсолнечное | 9,30 ± 0,18 ^{aB} | 12,06 ± 0,24 ^{bA} | 1,30 ± 0,03 ^B | C18:1 | 17,30 ± 0,51 ^a | α- | 67,17 ± 1,54 ^e | | |
| | | | | C18:2 | 71,02 ± 2,10 ^g | γ- | 0,82 ± 0,02 ^a | | |
| | | | | C18:3 | 0,18 ± 0,01 ^a | δ- | 0,77 ± 0,02 ^c | | |
| | | | | PUFA | 71,20 ± 2,10 ^f | Σ | 70,86 ± 1,62 ^e | | |
| Кунжутное | 23,44 ± 0,25 ^{aE} | 32,09 ± 0,35 ^{bD} | 1,37 ± 0,03 ^B | C18:1 | 40,58 ± 1,21 ^d | α- | 123,43 ± 2,83 ^f | | |
| | | | | C18:2 | 44,24 ± 1,30 ^d | γ- | 31,08 ± 0,71 ^e | | |
| | | | | C18:3 | 0,35 ± 0,01 ^c | δ- | 0,42 ± 0,01 ^a | | |
| | | | | PUFA | 44,59 ± 1,33 ^c | Σ | 155,28 ± 3,57 ^g | | |
| Расторопши пятнистой | 11,45 ± 0,22 ^{aC} | 16,29 ± 0,23 ^{bC} | 1,42 ± 0,05 ^B | C18:1 | 24,50 ± 0,73 ^c | α- | 52,45 ± 1,20 ^d | | |
| | | | | C18:2 | 56,16 ± 1,68 ^f | γ- | 10,19 ± 0,23 ^c | | |
| | | | | C18:3 | 0,33 ± 0,01 ^c | δ- | 0,93 ± 0,05 ^d | | |
| | | | | PUFA | 56,49 ± 1,69 ^e | Σ | 67,97 ± 1,56 ^d | | |
| Оливковое | 59,65 ± 0,65 ^{aF} | 66,42 ± 0,73 ^{bG} | 1,11 ± 0,02 ^d | C18:1 | 77,97 ± 2,33 ^f | α- | 29,66 ± 0,68 ^c | | |
| | | | | C18:2 | 6,54 ± 0,19 ^a | γ- | 2,32 ± 0,53 ^b | | |
| | | | | C18:3 | 0,58 ± 0,02 ^d | δ- | 0,55 ± 0,01 ^b | | |
| | | | | PUFA | 7,12 ± 0,21 ^a | Σ | 32,53 ± 0,75 ^a | | |

a, b – величины ИП в одной строке, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

(A–G) – величины ИП и ФС в одном столбце, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

(a–g) – значения в столбцах «ЖК-состав» и «Содержание токоферолов» для каждого вида ЖК и для каждого вида токоферола или суммы токоферолов, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

Полученные нами данные свидетельствуют, что эффективность стабилизации аскорбилпальмитатом других растительных масел существенно ниже, чем льняного масла. Наблюдаемые эффекты могут быть обусловлены различиями в составе композиций жирных кислот изученных масел, а также составе композиций эндогенных антиоксидантов, из которых основными являются токоферолы. Льняное масло содержит наибольшее количество ПНЖК, из которых 74–82 % приходится на АЛК, а также наибольшее количество γ-токоферола (табл. 3). В льняном масле за счет высокого содержания АЛК процессы окисления протекают более интенсивно по сравнению с другими растительными маслами и, следовательно, для их ингибирования в большей степени расходуется эндогенный γ-токоферол. Поэтому в случае льняного масла введение АП должно приводить к более выраженному формированию антиокислительного эффекта и стабилизации масла. Необходимо отметить, что для изученных растительных масел, в которых γ-токоферол является основным токоферолом (рапсовое и кукурузное масла) и составляет 55,3 и 59,7 % соответственно от суммы токоферолов, фактор стабилизации значительно выше, чем для масел подсолнечного, оливкового, кунжутного и расторопши пятнистой, в которых преобладает α-токоферол, содержание которого в этих маслах составляет 94,8; 91,2, 79,5 и 77,17 % соответственно от суммы токоферолов.

Таким образом, аскорбилпальмитат ингибирует окисление льняного масла в ускоренных условиях более эффективно по сравнению с другими растительными маслами. Можно предположить, что АП

способен защитить льняное масло от окислительного старения и увеличить срок его хранения. Однако для этого важно было оценить ингибирующую активность АП в условиях хранения при комнатной температуре.

Изучена антиоксидантная активность АП в ингибировании окисления и окислительной деструкции липидов льняного масла в процессе хранения при комнатной температуре. На рис. 2 приведены кинетические закономерности накопления в льняном масле без добавок и с добавками АП пероксидных соединений, а также вторичных продуктов окисления в процессе хранения масла при комнатной температуре и свободном доступе кислорода воздуха. Данные, характеризующие процесс окисления в таких условиях, позволяют в какой-то мере моделировать процесс окислительного «старения» льняного масла, протекающий после вскрытия потребительской тары и поступления кислорода воздуха.

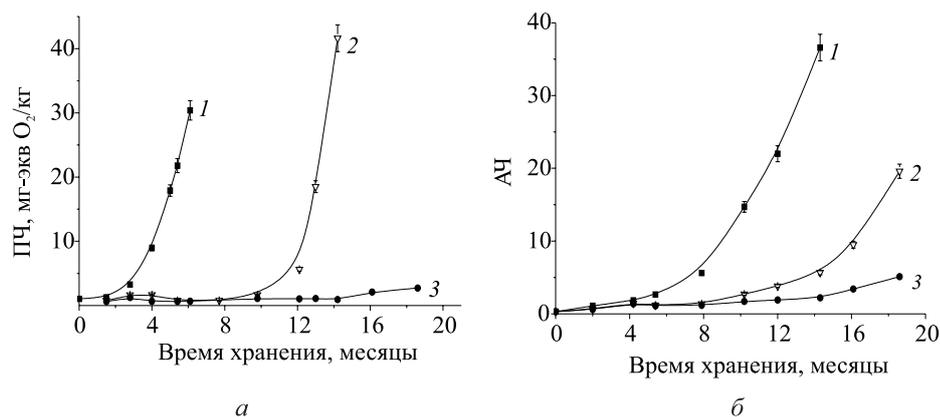


Рис. 2. Изменение пероксидного (а) и анизидинового (б) чисел льняного масла (образец 2) в присутствии и в отсутствие добавок АП в процессе хранения при комнатной температуре и свободном доступе воздуха: 1 — без добавок, 2 — 0,01 % АП, 3 — 0,02 % АП

Fig. 2. Changes in peroxide value (A) and *p*-anisidine value (B) of flaxseed oil (sample 2) in the presence and in the absence of additive of ascorbyl palmitate during storage at room temperature and with free air access: 1 — control (no additive), 2 — 0,01 % AP, 3 — 0,02 % AP

Согласно данным рис. 2, АП очень эффективно ингибирует накопление гидропероксидов и вторичных карбонильных продуктов окисления в льняном масле в условиях хранения его при комнатной температуре и свободном доступе кислорода воздуха, что позволяет увеличить срок хранения стабилизированного масла в нормальных условиях (в закрытых бутылках, при комнатной температуре) до 18 и более месяцев. На основании данных по изменению ПЧ при хранении найдены значения индукционного периода для льняного масла без добавок и с добавками АП, рассчитаны значения фактора стабилизации, которые составили 3,7 и более 6,0 при концентрации АП 0,01 % и 0,02 % соответственно. Эти значения ФС существенно выше полученных при тех же концентрациях АП в условиях ускоренного окисления при 100 °С (1,82 и 2,36 соответственно, рис. 1).

Таким образом, применение АП является эффективным способом защиты льняного масла от окисления и увеличения сроков его хранения, который может быть использован в производстве пищевого льняного масла и продуктов на его основе.

Закключение. Изучена эффективность ряда синтетических и природных антиоксидантов БОТ, АО-2246 (агидол-2), ПГ, ТБГХ, ДТБГХ, токоферолов, АП, АС, а также их композиций в ингибировании процессов окисления льняного масла. Показано, что жирорастворимые производные аскорбиновой кислоты эффективно защищают льняное масло от окисления и позволяют существенно увеличить сроки его хранения. По ингибирующей активности АП и АС уступали только трет-бутилированным производным гидрохинона. При этом использование одного АП обеспечивает большую эффективность стабилизации льняного масла, чем некоторые известные композиции на основе АП с токоферолами и лецитином. Стабилизирующее действие АП усиливается с увеличением содержания в масле АЛК (омега-3) и снижением окислительной устойчивости льняного масла. Установлено, что АП ингибирует окисление льняного масла более эффективно по сравнению с другими растительными маслами, имеющими меньшую степень ненасыщенности (рапсовое, кукурузное, подсолнечное, кунжутное, масло расторопши, оливковое). Кинетические данные по накоплению пероксидных соединений и вторичных продуктов окисления в льняном масле с добавлением АП в процессе хранения масла при комнатной температуре и свободном доступе воздуха показывают, что использование только одного АП является надежным средством защиты льняного масла от окислительного старения при хранении.

Список использованных источников

1. Rajaram, S. Health benefits of plant-derived α -linolenic acid / S. Rajaram // *Am. J. Clin. Nutr.* — 2014. — V. 100 (Suppl. 1). — P. 443S–448S.
2. Flaxseed in human nutrition / eds. L. U. Thompson, S. C. Cunnane. — 2nd ed. — Illinois, Champaign: AOCs Press, 2003. — 458 p.
3. Frankel, E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality / E. N. Frankel // *Food Chem.* — 1996. — V. 57. — P. 51–55.
4. Mikova, K. The regulation of antioxidants in food / K. Mikova // *Antioxidants in food: practical applications*, eds. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon. — New York: CRC press, 2000. — P. 267–284.
5. Taghvaei, M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. / M. Taghvaei, S. M. Jafari // *J. Food Sci. Technol.* — 2015. — V. 52. — P. 1272–1282.
6. Azeez, O. T. Effects of antioxidants on the oxidative stability of vegetable oil at elevated temperature. / O. T. Azeez, K. O. Ejeta, E. O. Frank., N. E. Gerald // *Int. J. Appl. Sci. Technol.* — 2013. V. 3. — P. 107–115.
7. Omar, K. I. Stabilizing flaxseed oil with individual antioxidants and their mixtures / K. I. Omar, L. Shan, Y. L. Wang, X. Wang // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* — 2010. — V. 112. — P. 1003–1011.
8. Method for inhibiting oxidation of polyunsaturated lipids: pat. 6428461 B1 US / M. Marguez, A. Akashe. — 2001.
9. Wagner, K.-N. Effect of tocopherols and their mixtures on the oxidative stability of olive oil and linseed oil under heating / K.-N. Wagner, I. Elmadafa // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* — 2000. — V. 102. — P. 624–629.
10. Michotte, D. Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds / D. Michotte, H. Rogez, R. Chirinos, E. Mignolet // *Food Chem.* — 2011. — V. 129. — P. 1228–1231.
11. Fat or oil containing polyunsaturated fatty acid and its production: pat. 09263784 A Japanese / M. Masaya, S. Noribumi, E. Masayuki, I. Tadashi. — 1997.
12. Rudnik, E. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil / E. Rudnik, A. Szczucinska, H. Gwardiak, A. Szulc, A. Winiarska // *Termochim. Acta.* — 2001. — V. 370. — P. 135–140.
13. Колар, М.Х. Натуральный антиоксидант — экстракт розмарина / М. Х. Колар, С. Урбанчич // *Масла и жиры.* — 2008. — Т. 3. — С. 26–28.
14. Башилов, А.В. Особенности кинетики перекисного окисления липидов в присутствии антиоксидантов растительного происхождения / А.В. Башилов // *Вес. Нац. акад. нав. Беларусі. Сер. аграр. навук* — 2009. — № 1. — С. 110–113.
15. Антиоксидант льняного масла: пат. 15671 Респ. Беларусь, МПК С 11 В 5/00 / А. В. Башилов, Е. В. Спиридович, В. Н. Решетников; дата публ. 30.04.2012 // *Афіцыйны бюл. // Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці.* — 2012. — № 2. — С. 116.
16. Nag, A., Stabilization of flaxseed oil with capsicum antioxidant / A. Nag // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 2000. — V. 77. P. — 799–800.
17. Ruth, S.M. Influence of methanolic extracts of soybean seeds and soybean oil on lipid oxidation in linseed oil / S.M. Ruth, E. S. Shaker, P. A. Morrissey // *Food Chem.* — 2001. — V. 75. — P. 177–184.
18. Misharina, T. A. Inhibition of linseed oil autooxidation by essential oils and extracts from spice plants / T. A. Misharina, E. S. Alinkina, M. B. Terenina, N. I. Krikunova et al. // *Appl. Biochem. Microbiol.* — 2015. V. 51. — P. 455–461.
19. ГОСТ Р 53160–2008 (ИСО 6886: 2006). Жиры и масла животные и растительные. Определение устойчивости к окислению (ускоренное испытание на окисление). — Введ. 01.01.2010. — М.: Стандартинформ, 2009. — 16 с.
20. СТБ ГОСТ Р 51487–2001. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа. — Введ. 01.11.2002. — Минск: БелГИСС, 2001. — 6с.
21. ГОСТ 31933–2012, Масла растительные. Методы определения кислотного числа и кислотности (с Изменением N 1). — Введ. 01.01.2014. — М.: Стандартинформ, 2014. — 11 с.
22. СТБ 1869–2008 (ИСО 6885:2006). Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа. — Введ. 01.01.2009. — Минск: БелГИСС, 2008. — 15 с.
23. ГОСТ 5475-69 (ISO 3691:2013). Масла растительные. Методы определения йодного числа (с Изменениями N 1, 2). — Введ. 01.01.1970. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. — 19–23 с.
24. СТБ ИСО 5509-2007. Жиры и масла животные и растительные. Приготовление метиловых эфиров жирных кислот. — Введ. 01.10.2007. — Минск: БелГИСС, 2007 — 20 с.
25. Шадыро, О. И. Химический состав и окислительная стабильность льняного масла / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // *Пищевая промышленность: наука и технологии.* — 2013. — № 4. — С. 99–106.
26. Шадыро, О. И. Влияние физической рафинации на содержание токоферолов и фитостероинов в рапсовом масле / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // *Масложир. пром-сть.* — 2008. — № 6. — С. 20–22.
27. 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.
28. Elisia, I. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils / I. Elisia, J. W. Young, Y. V. Yuan, D. D. Kitts. // *Food Res. Int.* — 2013. — V. 52. — P. 508–514.

29. Choe, E. Mechanisms and factors for edible oil oxidation / E. Choe, D. B. Vin // *Compr. Rev. Food Sci. F.* — 2006. — V. 5. P. 169–186.
30. Wang, T. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates / T. Wang, K. B. Hicks, R. Moreau // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 2002. — V. 79. — P. 1201–1206.
31. Quinn, P. J. Expansion of antioxidant function of vitamin E by coenzyme / P. J. Quinn, J. P. Fabisiak, V. E. Kagan // *Q. Biofactors.* — 1999. — V. 9. — P. 149–154.
32. Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210-1999).
33. Niki, E. α -Tocopherol / E. Niki // *Handbook of Antioxidants*, ed. E. Cadenas. — New York: Marcel Dekker Inc., 1996. — P. 3–25.
34. Hamilton, R. J. Effect of tocopherols, ascorbyl palmitate and lecithin on autoxidation on fish oils / R. J., Hamilton, C. Kalu, G. P. McNeill, F. B. Padley, J. H. Pierce // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 1998. — V. 75. — P. 813–822.
35. Yanishlieva, N. V. Stabilization of edible oils with natural antioxidants / N. V. Yanishlieva, E. M. Marinova // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* — 2001 — V. 103. — P. 752–767.

References

1. Rajaram S. Health benefits of plant-derived α -linolenic acid. *Am. J. Clin. Nutr.*, 2014, 100 (Suppl. 1), pp. 443S–448S.
2. Flaxseed in human nutrition. Eds. L. U. Thompson, S. C. Cunnane, 2nd ed., Illinois, Champaign: AOCs Press, 2003, 458 p.
3. Frankel E. N. Antioxidants in lipid foods and their impact on food quality. *Food Chem.*, 1996, 57, pp. 51–55.
4. Mikova K. The regulation of antioxidants in food. *Antioxidants in food: practical applications*. Eds. J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon, New York: CRC press, 2000, pp. 267–284.
5. Taghvae, M., Jafari S. M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *J. Food Sci. Technol.*, 2015, 52, pp. 1272–1282.
6. Azeez O. T., Ejeta K. O., Frank E. O., Gerald N. E. Effects of Antioxidants on the Oxidative Stability of Vegetable Oil at Elevated Temperature, *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, 2013, 3, pp. 107–115.
7. Omar K. I., Shan L., Wang Y. L., Wang X., Stabilizing flaxseed oil with individual antioxidants and their mixtures. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2010, 112, pp. 1003–1011.
8. Marguez M., Akashe A. Method for inhibiting oxidation of polyunsaturated lipids. Patent US, no. 6428461 B1 US, 2001.
9. Wagner K.-N., Elmadfa I. Effect of tocopherols and their mixtures on the oxidative stability of olive oil and linseed oil under heating. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2000, 102, pp. 624–629.
10. Michotte D., Rogez H., Chirinos R., Mignolet E., et al. Linseed oil stabilisation with pure natural phenolic compounds. *Food Chem.*, 2011, 129, pp. 1228–1231.
11. Masaya M., e.a. Fat or oil containing polyunsaturated fatty acid and its production. Patent Japanese, no. 09263784 A, 1997.
12. Rudnik E., Szczucinska A., Gwardiak H., Szulc A., Winiarska A. Comparative studies of oxidative stability of linseed oil. *Termochim. Acta*, 2001, 370, pp. 135–140.
13. Kolar M. X., Urbanthith S. Naturalny antioksidant — ekstrakt rosmarina [*Natural antioxidant — rosemary extract*]. *Masla i zhiry = Oils and fats* Масла и жиры, 2008, 3, pp. 26–28.
14. Bashilov A. V. Osobennosti kinetiki perekisnogo okisleniya lipidov v prisutstvii antioksidantov rastitelnogo proischozhdeniya [*Features of the kinetics of lipid peroxidation in the presence of plant antioxidants*]. *Vesti Nath. Akad. Nav. Belarusi. Ser. Agrar. Nav. = News National Acad. Scienc. Belarus. Agrar. Scienc. Ser.*, 2009, no. 1, pp. 110–113.
15. Bashilov A. V., e.a. Antioksidant lnyanogo masla: [*Flaxseed oil antioxidant*]. Patent RB, no. 15671, 2012.
16. Nag A. Stabilization of flaxseed oil with capsicum antioxidant. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2000, 77, pp. 799–800.
17. Ruth S.M., Shaker E. S., Morrissey P. A. Influence of methanolic extracts of soybean seeds and soybean oil on lipid oxidation in linseed oil. *Food Chem.*, 2001, 75, pp. 177–184.
18. Misharina T.A., Alinkina E.S., Terenina M.B., Krikunova N.I., et al. Inhibition of linseed oil autoxidation by essential oils and extracts from spice plants. *Appl. Biochem. Microbiol.*, 2015, 51, pp. 455–461.
19. GOST P 53160–2008 (ISO 6886: 2006). Zhiry i masla zhivotnye i rastitelnye. Opredelenie ustoichivosti k okisleniu (uskorennoe ispytanie na okislenie). [*State Standard P 53160–2008. Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)*]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. 16 p.
20. STB GOST P 51487–2001. Masla rastitelnye i zhiry zhivotnye. Metod opredeleniya perekisnogo chisla [*State Standard P 51487–2001. Vegetable oils and animal fats. Method for determining the peroxide value.*]. Minsk, BelGISS Publ., 2001. 6p.
21. GOST 31933–2012. Masla rastitelnye. Metod opredeleniya kislotnogo chisla i kislotnosti [*State Standard 31933–2012. Vegetable oils. Methods for determination of acid number and acidity*]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 11 p.

22. STB 1869–2008 (ISO 6885:2006). Zhiry i masla zhivotnoyey i rastitelnyey. Opredelenie anizhidinovogo chisla [*State Standard 1869–2008 (ISO 6885:2006). Animal and vegetable fats and oils Determination of anisidine number*]. Minsk, BelGISS Publ., 2008. 15 p.
23. GOST 5475-69 (ISO 3691:2013). Masla rastitelnyey. Metod opredeleniya iodnogo chisla [*State Standard 5475-69. Vegetable oils. Methods for determining the iodine number*]. Moscow, IPK Ithdatelstvo standartov Publ., 2001. 23 p.
24. STB ISO 5509-2007. Zhiry i masla zhivotnoyey i rastitelnyey. Prigotovlenie metylovykh efirov zhirnykh kislot [*State Standard 5509-2007. Animal and vegetable fats and oils. Preparation of fatty acid methyl esters*]. Minsk: BelGISS Publ., 2007. 20 p.
25. Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P. Khimicheski sostav i okislitel'naya stabilnost lnyanogo masla [*Chemical composition and oxidative stability of linseed oil*]. Pischevaya promishlennost: nauka i tehnologii = Food industry: science and technology, 2013, no. 4, pp. 99–106.
26. Shadyro O. I., Sosnovskaya A. A., Edimecheva I. P. Vliyaniye fizicheskoy rafinazii na sodержaniye tokoferolov i fitosterinov v rapsovom masle. [*Effect of physical refining on the content of tocopherols and phytosterols in rapeseed oil*]. Maslozhirovaya promishlennost = Oil and fat industry, 2008, no. 6, pp. 20–22.
27. Kamal-Eldin A., Appelqvist L.-A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. *Lipids*, 1996, 31, pp. 671–701.
28. Elisia I., Young J. W., Yuan Y. V., Kitts D. D. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils. *Food Res. Int.*, 2013, 52, pp. 508–514.
29. Choe E., Vin D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Compr. Rev. Food Sci. F.*, 2006, 5, pp. 169–186.
30. Wang T., Hicks K. B., Moreau R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2002, 79, pp. 1201–1206.
31. Quinn P. J., Fabisiak J. P., Kagan V. E. Expansion of antioxidant function of vitamin E by coenzyme / P. J. Quinn. *Q. Biofactors*, 1999, 9, pp. 149–154.
32. Codex Standard for Named Vegetable Oils (CODEX-STAN 210-1999).
33. Niki, E. α -Tocopherol. *Handbook of Antioxidants*. Ed. E. Cadenas, New York: Marcel Dekker Inc., 1970, pp. 3–25.
34. Hamilton R. J., Kalu C., McNeill G. P., Padley F. B., Pierce J. H. Effect of tocopherols, ascorbyl palmitate and lecithin on autoxidation of fish oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, 75, pp. 813–822.
35. Yanishlieva N. V., Marinova E. M. Stabilization of edible oils with natural antioxidants. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2001, 103, pp. 752–767.

Информация об авторах

Edimecheva Irina Petrovna — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: irina.edimecheva@gmail.com.

Sosnovskaya Anna Alekseevna — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии свободнорадикальных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: anna-sosn@mail.ru

Shadyro Oleg Iosifovich — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии свободнорадикальных процессов Учреждения Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», (ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shadyro@tut.by

Information about authors

Edimecheva Irina P. — Ph.D. (Chemistry), leading researcher of laboratory of chemistry of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14 Leningradskaya Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: irina.edimecheva@gmail.com.

Sosnovskaya Anna A. — Ph.D. (Chemistry), leading researcher of laboratory of chemistry Ph.D. (Chemistry), of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14 Leningradskaya Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: anna-sosn@mail.ru.

Shadyro Oleg I. — Doctor of Chemistry, professor, head of the laboratory of chemistry of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University (14 Leningradskaya Str., Minsk, 220108, Republic of Belarus). E-mail: shadyro@tut.by.