

УДК 665.345.4: 665.256.15

Поступила в редакцию 01.07.2025
Received 01.07.2025**А. А. Сосновская, И. П. Едимечева, Г. А. Ксендзова***Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Республика Беларусь***ПРИРОДНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ АНТИОКСИДАНТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ
ЛЬНЯНОГО МАСЛА ОТ ОКИСЛЕНИЯ**

Аннотация. Целью данной работы было выявление эффективных природных антиоксидантов (АО) для стабилизации льняного масла (МЛ), которое отличается высоким содержанием α -линоленовой кислоты (омега-3 жирной кислоты). В условиях ускоренного окисления при 100 °С определены значения периода индукции и эффективности ингибирования окисления МЛ (фактора стабилизации F) в присутствии добавок 0,02 масс. % 26 природных фенольных соединений, а также для сравнения и некоторых известных синтетических АО. Выявлены наиболее эффективные АО: галловая и кофейная кислоты, фраксетин, госсипол ($F = 1,97\text{--}2,58$). АО-активность фраксетина, галловой и кофейной кислот статистически значимо не отличается от синтетических АО пропилгаллата и аскорбилпальмитата и существенно превышает АО-активность бутилированного гидрокситолуола. Вторая группа природных АО, включающая синаповую кислоту, эскулетин и кверцетин, проявила в МЛ меньшую эффективность ($F = 1,40\text{--}1,52$). Другие гидроксилированные производные бензойной и коричной кислот, а также кумарин, дикумарол, куркумин и ресвератрол показали в МЛ низкую АО-активность либо ее отсутствие. Показано, что использование композиций аскорбилпальмитата и природных фенольных АО, таких как галловая и кофейная кислоты, фраксетин, позволяет эффективно ингибировать окисление МЛ, существенно повышая фактор стабилизации (до 3,77–4,18).

Ключевые слова: масло льняное, окислительная устойчивость, фактор стабилизации, антиоксиданты, дифенолы, фенольные кислоты, кумарины.

A. A. Sosnovskaya, I. P. Edimecheva, G. A. Ksendzova*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, Minsk, Belarus***NATURAL PHENOLIC ANTIOXIDANTS TO PROTECT FLAXSEED OIL
FROM OXIDATION**

Abstract. The aim of this work was to identify effective natural antioxidants (AO) for stabilizing flaxseed oil (FO), which is characterized by a high content of α -linolenic acid (omega-3 fatty acid). Under conditions of accelerated oxidation at 100 °C, the values of the induction period and the efficiency of FO oxidation inhibition (stabilization factor F) were determined in the presence of additives of 0.02 wt. % of 26 natural phenolic compounds, as well as some known synthetic AO for comparison. The most effective AO were identified: gallic and caffeic acids, fraxetin, gossypol ($F = 1.97\text{--}2.58$). The AO activity of fraxetine, gallic and caffeic acids does not statistically significantly differ from the synthetic AO propyl gallate and ascorbyl palmitate and significantly exceeds the AO activity of butylated hydroxytoluene. The second group of natural AO, including sinapic acid, esculetin, and quercetin, showed lower efficiency in FO ($F = 1.40\text{--}1.52$). Other hydroxylated derivatives of benzoic and cinnamic acids, as well as coumarin, dicoumarol, curcumin and resveratrol showed low or no AO activity in FO. It was shown that the use of compositions of ascorbyl palmitate and natural phenolic AO, such as gallic acid, caffeic acid and fraxetine, allows to effectively inhibit FO oxidation, significantly increasing the stabilization factor (up to 3.77–4.18).

Keywords: flaxseed oil, oxidative stability, stabilization factor, antioxidants, diphenols, phenolic acids, coumarins.

Введение. Льняное масло (МЛ) является наиболее распространенным растительным источником α -линоленовой кислоты (АЛК), относящейся к семейству омега-3 полиненасыщенных

жирных кислот (ПНЖК). Доля АЛК составляет до 49–66% от общего содержания жирных кислот МЛ, что делает его ценным продуктом для профилактики и лечения сердечно-сосудистых, онкологических и ряда других заболеваний [1]. Однако наличие трех двойных связей в структуре АЛК обуславливает высокую подверженность МЛ окислению с образованием пероксидных радикалов и вторичных продуктов окисления, которые могут вызывать необратимые повреждения в реакциях с биологическими важными молекулами, такими как ДНК, белки или липиды [2]. Окисление масел изменяет их органолептические свойства и снижает срок годности продуктов, что приводит к потере пищевой ценности, а также к изменению цвета, текстуры, сенсорных и других физиологических свойств.

Наиболее эффективным подходом для защиты жиросодержащих продуктов от окислительного старения и увеличения сроков их хранения является использование антиоксидантов (АО). Как правило, в качестве таковых используют фенольные соединения, способные взаимодействовать со свободными радикалами, образующимися при окислении [3]. Синтетические АО, такие как третбутилгидрохинон (ТБГХ), бутилированный гидрокситолуол (БОТ), бутилированный гидроксианизол (БГА) и пропилгаллат (ПГ), широко используются в пищевой промышленности, так как они достаточно эффективны и более доступны, чем натуральные АО. Однако их безопасность подвергается сомнению из-за возможных долгосрочных токсических эффектов [4]. Например, синтетический антиоксидант ТБГХ в течение ряда лет считался самым эффективным в мире, но сейчас он запрещен во многих развитых странах, включая Канаду, Японию и Европу [5]. Из-за этих проблем безопасности наблюдается растущая тенденция заменять синтетические АО натуральными, которые являются более безопасными, не проявляющими отрицательного воздействия на организм даже при длительном применении [6, 7]. Природные АО не только стабилизируют пищевые масла, но и повышают их нутрицевтическую ценность. Поэтому выявление эффективных и безопасных природных АО для использования вместо синтетических стало все более актуальной проблемой в настоящее время. При этом эффективность природных АО значительно варьируется в зависимости от типа продуктов, их АО-эффекты в различных пищевых системах часто трудно предсказать. Также существует проблема, что в настоящее время на рынке доступно лишь несколько натуральных АО. К ним относятся экстракт розмарина, смесь токоферолов, экстракт шалфея и катехины зеленого чая [7].

В последние годы фенольные соединения растительного происхождения привлекли значительное внимание из-за их полезных функциональных и питательных эффектов, включая антиоксидантную и антимикробную активности [8]. Полифенолы широко распространены в пищевых продуктах и лекарственных растениях и включают фенольные кислоты, флавоноиды, лигнаны и стильбены. Среди примечательных биологических свойств фенольных соединений широко изучена АО-активность, включая нейтрализацию свободных радикалов, ингибирование окисления липидов, снижение образования гидропероксидов и т. д. [8, 9]. Фенольные кислоты, в частности, представляют собой важную группу мощных природных соединений, которые, обладая значительной растворимостью в липидах и воде, могут ингибировать окисление при добавлении в качестве функциональных ингредиентов в модельные эмульсионные системы [10, 11]. Среди природных фенольных соединений, демонстрирующих защитный и лечебный потенциал при различных заболеваниях с минимальными побочными эффектами, кумарины произвели революцию в области исследований с их потенциалом предотвращать и лечить ряд заболеваний [12]. В частности, эскулетин продемонстрировал защитный эффект при различных неинфекционных заболеваниях, включая онкологические и сердечно-сосудистые [13]. Сообщалось также об АО-свойствах кумаринов в подсолнечном масле [14].

Многочисленные исследования были проведены для изучения эффективности различных АО в ингибировании окислительных процессов в МЛ. С этой целью использовали синтетические и натуральные АО, а также и их композиции [15–17], экстракты розмарина [18], стручкового перца [19], шалфея, тимьяна, шиповника, тмина, имбиря, куркумы, гвоздики [20] и целый ряд других растительных экстрактов. Литературные данные показывают, что известные природные и синтетические АО не всегда оказываются эффективными ингибиторами процессов окисления липидов МЛ. Например, синтетические АО БОТ и БОА, а также токоферолы и большинство изученных растительных экстрактов, включая экстракт розмарина, проявили довольно низкую ингибирующую активность при окислении МЛ [15, 17, 18, 20]. Поэтому актуальным остается поиск эффективных и безопасных АО и стабилизирующих композиций, которые позволили бы существенно повысить устойчивость к окислению и продлить сроки хранения МЛ и содержащих его продуктов.

Целью данного исследования было выявление эффективных природных АО среди производных фенольных кислот, кумаринов и ряда других фенольных соединений для защиты от окисления МЛ, оценка влияния структуры тестируемых веществ на АО-активность в высокополиненасыщенном масле в условиях его ускоренного окисления при 100 °С.

Материалы и методы исследований. МЛ 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 в темных герметически закрытых стеклянных бутылках при температуре 4–10 °С.

В работе использовали синтетические АО: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (БОТ, I), *трет*-бутилгидрохинон (ТБГХ, II), *n*-пропил-3,4,5-тригидроксibenзоат (пропилгаллат, ПГ, III) от Sigma–Aldrich, 6-О-пальмитоил-L-аскорбиновая кислота (АП, IV), пирокатехин (V) и гидрохинон (VI) от Sigma; фенольные кислоты, альдегиды и спирты (VII–XXIII), кумарины (XXIV–XXVIII), фенольные АО куркумин, эллаговая кислота, ресвератрол, госсипол и катехин (XXIX–XXXIII) от Sigma–Aldrich. Аналитические стандарты были: 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). Для очистки МЛ от минорных компонентов использовали силикагель (размер частиц: 100–200 меш), активированный уголь от Sigma–Aldrich. Все реагенты, используемые для анализа растительных масел, были аналитической степени чистоты (> 95 %) и использовались без дополнительной очистки. Растворители для ВЭЖХ были хроматографической чистоты от Sigma–Aldrich.

Триацилглицериды льняного масла (ТГЛ) были получены путем очистки масла от про- и антиоксидантов, пероксидов, следов металлов и других полярных компонентов с помощью упрощенного метода (с использованием материала неподвижной фазы), описанного в [21]. Масло (60 г), смешанное с гексаном (60 мл), перемешивалось с силикагелем (90 г) и активированным углем (45 г) в течение 1 ч дважды в атмосфере азота. Эту операцию проводили в вытяжном шкафу при комнатной температуре, после чего проводили фильтрацию с отсасыванием. Кроме того, для промывки материала во время фильтрации использовали 200 мл гексана. Растворитель удаляли с помощью роторного испарителя при 40 °С, после чего проводили продувку азотом; очищенное масло затем хранили при -20 °С перед использованием.

1 %-ные растворы фенольных кислот и их производных, а также других фенольных соединений в МЛ готовили растворением исследуемых соединений при интенсивном перемешивании до получения прозрачных растворов. В ряде случаев использовали нагревание до 40 °С или 105 °С (для АП) в атмосфере азота. Некоторые соединения растворяли под воздействием ультразвука в течение 3 мин на установке BANDEIN SONOREX RK-52. Полученные растворы добавляли к МЛ в количествах, необходимых для получения требуемой концентрации в масле.

Оценку окислительной устойчивости МЛ и эффективности АО в масле проводили стандартным методом ускоренного окисления [22] с использованием прибора 892 Professional Rancimat. Устойчивость масел к окислению может быть выражена как индукционный период (ИП) или индекс окислительной стабильности — время, необходимое для достижения критической точки окисления, соответствующей резкому ускорению этого процесса. 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. Математически это максимум второй производной проводимости воды в измерительной ячейке прибора по отношению к измеренному периоду времени. Для каждого образца определяли время индукции не менее 3 раз, полученные результаты усредняли. Эффективность стабилизации (фактор стабилизации F) оценивали отношением периодов индукции окисления МЛ в присутствии стабилизирующих добавок (ИП_{доб}) и в контрольной пробе (без добавок) (ИП₀): $F = \text{ИП}_{\text{доб}} / \text{ИП}_0$.

Пероксидное, кислотное, анизидиновое и иодное числа (ПЧ, КЧ, АЧ, ИЧ) в пробах определяли в соответствии со стандартными методами [23–26].

Для определения жирнокислотного состава глицеридов МЛ проводили их переэтерификацию по стандартному методу [27] с последующим хроматографическим анализом полученных метиловых эфиров на газовом хроматографе «Shimadzu» GC-2010 согласно [17]. Содержание жирных кислот (ЖК) рассчитывали методом внутреннего стандарта, используя метилгептадеканоат в качестве стандарта.

Содержание индивидуальных фитостеролов в пробах определяли методом ГЖХ, токоферолов, каротиноидов и коэнзимов Q — методами ВЭЖХ, как описано в [17].

Статистическую обработку данных проводили, используя программное обеспечение Statistica v.12. Все измерения были выполнены в трехкратной повторности, результаты представлены как среднее арифметическое $\pm$ стандартное отклонение (SD). Результаты были подвергнуты однофакторному дисперсионному анализу (ANOVA). Для определения значимых различий и гомогенности сравниваемых групп использовался тест Фишера (LSD-тест). Различия считались значимыми при $p < 0,05$.

Результаты исследований и их обсуждение. Экспериментальные данные по составу композиции ЖК, содержанию минорных компонентов, а также значениям основных показателей качества использованного для исследований МЛ приведены ниже в табл. 1. Низкие величины пероксидного, кислотного и анизидинового чисел, характеризующих степень окислительного загрязнения растительных масел (содержание гидропероксидов, свободных жирных кислот и общее содержание вторичных карбонильных продуктов окисления, соответственно), свидетельствуют о высоком качестве тестируемого образца МЛ. Согласно экспериментальным данным, МЛ содержит большое количество ПНЖК, из которых на долю омега-3 АЛК приходится $(57,38 \pm 2,68) \%$. Масло содержит комплекс минорных компонентов — токоферолов, каротиноидов, коэнзимов Q, фитостеролов, фосфолипидов и ряд других соединений, в значительной степени обеспечивающих естественную АО-защиту масла. Среди эндогенных АО льняного масла основными являются токоферолы, из которых на долю γ -токоферола в тестируемом образце приходится 96,3 масс. %. Лютеин является основным каротиноидом в МЛ, составляя 72,4% от общего содержания каротиноидов, при этом на бета-каротин приходится 11,1%. Основными видами стеролов, обнаруженными в исследованном образце МЛ, были β -ситостерол, кампестерол и циклоартенол. Содержание фосфолипидов (ФЛ) в льняном масле составляет от 2 до 3% от общего содержания липидов по данным Herchi et al. [28]. Необходимо принимать во внимание возможность взаимодействия различных АО в процессе окисления. Присутствие эндогенных минорных компонентов нужно учитывать при подборе АО, обеспечивающих эффективную стабилизацию растительных масел.

Таблица 1. Характеристики изученного льняного масла
Table 1. Characteristics of the studied flaxseed oil

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
Жирные кислоты (г/100 г):		Токоферолы (мг/100 г):	
С 14:0 миристиновая	НД	γ	56.14 ± 2.53
С 16:0 пальмитиновая	5.44 ± 0.19	α	1.15 ± 0.03
С 16:1 (n-7) пальмитолеиновая	НД	δ	0.98 ± 0.04
С 18:0 стеариновая	4.62 ± 0.20	сумма	58.27 ± 2.65
С 18:1 (n-9) олеиновая	16.13 ± 0.74	Фитостеролы (мг/100 г):	
С 18:2 (n-6) линолевая	15.81 ± 0.70	β -ситостерол	178.54 ± 6.24
С 18:3 (n-3) α -линоленовая	57.38 ± 2.68	кампестерол	120.77 ± 4.86
другие	0.62 ± 0.04	циклоартенол	181.89 ± 6.80
ПНЖК, сумма	73.19 ± 4.76	другие	79.82 ± 2.85
		сумма	561.02 ± 20.15
ПЧ (мг-экв O_2 /кг)	1.12 ± 0.07	Каротиноиды (мг/100 г):	
КЧ (мг КОН/г)	0.82 ± 0.03	β -каротин	0.35 ± 0.02
p-АЧ	0.49 ± 0.02	лютеин	2.28 ± 0.12
		другие	0.52 ± 0.03
		сумма	3.15 ± 0.16
ИЧ (г I_2 /100 г)	186.2 ± 9.4	Коэнзимы (мг/100 г):	
		Q_{10}	3.62 ± 0.32
		Q_9	1.74 ± 0.12

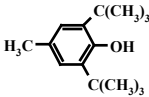
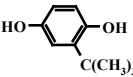
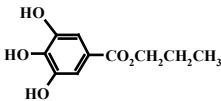
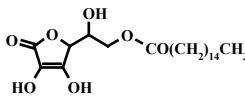
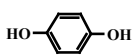
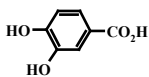
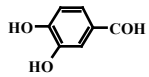
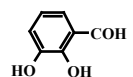
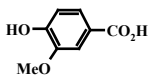
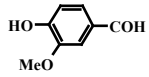
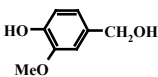
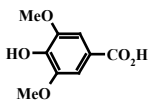
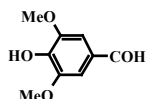
Сокращения: НД = не обнаружено, величина $\leq$ LOQ (предел количественного обнаружения). Результаты выражены как среднее $\pm$ SD ($n = 3$).

В условиях ускоренного окисления при температуре 100 °С проведен скрининг АО-активности природных фенольных кислот и их производных, кумаринов и ряда других фенольных соединений в МЛ, для чего определены значения периодов индукции и эффективности ингибирования окисления МЛ в присутствии добавок тестируемых природных фенольных АО, а также для сравнения и некоторых известных синтетических АО — БОТ, ПГ, ТБГХ,

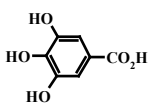
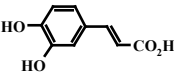
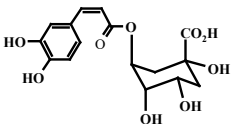
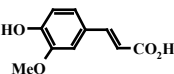
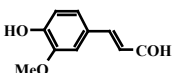
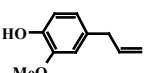
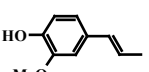
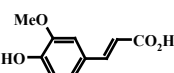
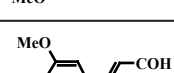
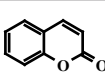
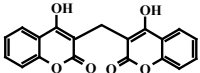
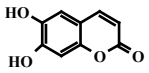
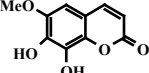
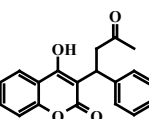
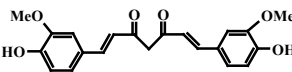
жирорастворимого производного аскорбиновой кислоты АП, а также композиций АП с природными АО. Полученные данные для изученного образца масла приведены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние добавок антиоксидантов (0,02 масс. %) на окислительную устойчивость льняного масла

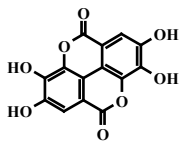
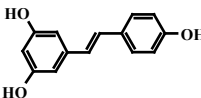
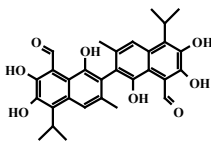
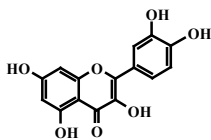
Table 2. Effect of antioxidant additives (0,02 mass %) on the oxidative stability of flaxseed oil

№ п/п	Антиоксидант	Структура АО	ИП, ч (при 100 °C)	F = ИП _{доб} /ИП ₀
—	Контроль (без добавок)	—	4,35 ± 0,15	1,00 ± 0,07 ^a
I	2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (БОТ)		5,05 ± 0,18	1,16 ± 0,08 ^b
II	Трет-бутил гидрохинон (ТБГХ)		23,92 ± 0,79	5,50 ± 0,36 ⁱ
III	Пропилгаллат (ПГ)		10,31 ± 0,39	2,37 ± 0,18 ^{ef}
IV	Аскорбилпальмитат (АП)		10,27 ± 0,35	2,36 ± 0,16 ^{ef}
V	Пирокатехин		6,48 ± 0,25	1,49 ± 0,11 ^{cd}
VI	Гидрохинон		9,92 ± 0,35	2,28 ± 0,16 ^{ef}
VII	Протокатеховая кислота		5,05 ± 0,17	1,16 ± 0,08 ^b
VIII	Протокатеховый альдегид		4,97 ± 0,18	1,17 ± 0,08 ^b
IX	2,3-дигидрокси-бензальдегид		6,05 ± 0,19	1,39 ± 0,09 ^{bc}
X	Ванилиновая кислота		4,91 ± 0,17	1,17 ± 0,08 ^b
XI	Ванилин		4,97 ± 0,18	1,17 ± 0,08 ^b
XII	Ванилиновый спирт		4,48 ± 0,16	1,03 ± 0,07 ^a
XIII	Сиреневая кислота		5,05 ± 0,17	1,16 ± 0,08 ^b
XIV	Сиреневый альдегид		5,00 ± 0,17	1,15 ± 0,08 ^b

Продолжение табл. 2.

№ п/п	Антиоксидант	Структура АО	ИП, ч (при 100 °С)	F = ИП _{доб} /ИП ₀
XV	Галловая кислота		11,14 ± 0,37	2,56 ± 0,17 ^{fg}
XVI	Кофейная кислота		9,22 ± 0,31	2,12 ± 0,14 ^{ef}
XVII	Хлорогеновая кислота		4,57 ± 0,15	1,05 ± 0,07 ^a
XVIII	Феруловая кислота		5,22 ± 0,18	1,20 ± 0,07 ^b
XIX	Кониферилловый альдегид		5,00 ± 0,17 ^c	1,15 ± 0,08 ^b
XX	Эвгенол		5,57 ± 0,18	1,28 ± 0,08 ^{bc}
XXI	Изоэвгенол		5,18 ± 0,18	1,22 ± 0,06 ^{bc}
XXII	Синаповая кислота		6,61 ± 0,26	1,52 ± 0,12 ^{cd}
XXIII	Синаповый альдегид		4,13 ± 0,14	0,95 ± 0,06 ^a
XXIV	Кумарин		4,74 ± 0,16	1,09 ± 0,07 ^a
XXV	Дикумарол		4,57 ± 0,17	1,05 ± 0,07 ^a
XXVI	Эскулетин		6,53 ± 0,23	1,50 ± 0,10 ^{cd}
XXVII	Фраксетин		11,22 ± 0,40	2,58 ± 0,18 ^{fg}
XXVIII	Варфарин		5,96 ± 0,20	1,37 ± 0,09 ^{cd}
XXIX	Куркумин		4,44 ± 0,16	1,02 ± 0,07 ^a

Окончание табл. 2.

№ п/п	Антиоксидант	Структура АО	ИП, ч (при 100 °С)	F = ИП _{доб} /ИП ₀
XXX	Эллаговая кислота		4,26 ± 0,15	0,98 ± 0,07 ^a
XXXI	Ресвератрол		4,35 ± 0,17	1,00 ± 0,08 ^a
XXXII	Госсипол		8,57 ± 0,29	1,97 ± 0,13 ^e
XXXIII	Кверцетин		6,09 ± 0,19	1,40 ± 0,09 ^{cd}
XXXIV*	Галловая кислота + АП		18,18 ± 0,64	4,18 ± 0,29 ^h
XXXV*	Кофейная кислота + АП		16,40 ± 0,54	3,77 ± 0,2 ^h
XXXVI*	Фраксетин + АП		17,49 ± 0,63	4,02 ± 0,29 ^h
XXXVII*	Пропилгаллат + АП		18,01 ± 0,56	4,14 ± 0,25 ^h

Результаты представлены как среднее ± SD (n = 3). (a–i) — значения в одном и том же столбце, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$).

*Концентрация каждого АО в композиции составляет 0,02 масс. %.

Межгрупповое сравнение тестируемых соединений по эффективности их воздействия на процесс окисления МЛ (значениям фактора стабилизации F) проводили, используя тест Фишера. Изученные соединения были разделены на 10 гомогенных групп, объединяющих соединения, которые не имеют различий по тесту Фишера (значения F, обозначенные одной и той же буквой алфавита) (табл. 2). Согласно тесту Фишера значения фактора F для большинства фенольных соединений (6 синтетических и 18 природных) значимо отличаются от контроля ($p = 0,00000 - 0,04199$). Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии структурных особенностей фенольных соединений на их АО-активность. Согласно данным табл. 2 все изученные производные бензойной кислоты (протокатеховая, ванилиновая, сиреневая, галловая кислоты и соответствующие альдегиды) в концентрации 0,02 % увеличили время индукции МЛ, что указывает на их способность повышать окислительную стабильность МЛ ($p < 0,05$). Эти соединения имеют в своей структуре реакционноспособные гидроксильные группы фенольного типа и способны выступать донорами атома водорода в реакциях с пероксидными радикалами МЛ, восстанавливая их до гидропероксидов [9]. Заместители в ароматическом кольце в фенольных кислотах влияют на стабилизацию образующихся из них феноксильных радикалов и, следовательно, на их способность нейтрализовывать радикальные частицы [29]. Среди других изученных производных бензойной кислоты галловая кислота (XV), в молекуле которой присутствуют три соседние гидроксильные группы, продемонстрировала самую высокую АО-активность ($F = 2,56 \pm 0,17$). Для протокатеховой, ванилиновой, сиреневой кислот и соответствующих альдегидов F существенно ниже, чем для галловой кислоты, и изменялся в интервале 1,15–1,17. Тот факт, что протокатеховая кислота оказалась менее эффективной, чем пирокатехин (V), демонстрирует отрицательное влияние карбоксилатной группы, непосредственно связанной с фенильным кольцом, на АО-активность фенольных кислот. При сравнении альдегидов VIII и IX видно, что наличие альдегидной группы в *мета*-положении к ОН-группе способствует проявлению более высокой АО-активности, чем присутствие –СНО-группы в *пара*-положении (табл. 2).

Согласно экспериментальным данным гидроксильные производные коричной кислоты, у которых карбоксильная группа отделена от ароматического кольца двумя атомами углерода: кофейная, феруловая, синаповая, — более активно ингибируют окисление МЛ, чем соответствующие производные бензойной кислоты протокатеховая, ванилиновая и сиреневая (табл. 2). Присутствие групп $-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ в молекулах производных коричной кислоты обеспечивает большую способность донора Н и последующую стабилизацию радикалов, чем карбоксилатная группа в бензойных кислотах [9, 29]. По-видимому, группа $-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$, связанная с фенильным кольцом, играет роль в стабилизации радикала посредством резонанса, и, следовательно, кофейная кислота более эффективна, чем пирокатехин. Наибольшую активность в ингибировании окисления МЛ среди производных коричной кислоты проявила кофейная кислота ($F = 2,12 \pm 0,14$). При этом хлорогеновая кислота, являющаяся сложным эфиром кофейной кислоты и хинной кислоты, не показала АО-активности в МЛ, т.е. гликозильное карбоксилатное кольцо кофейной кислоты привело к резкому снижению АО-активности ($F = 1,05 \pm 0,07$). Гидроксильные производные коричной кислоты продемонстрировали в МЛ следующий порядок АО-активности: кофейная > синаповая > феруловая > хлорогеновая. Необходимо отметить, что производные феруловой кислоты эвгенол и изоэвгенол, не содержащие карбоксильной либо альдегидной групп, как и феруловая кислота, также проявили заметную АО-активность в МЛ (F изменялся в интервале 1,22–1,28).

Изучена также АО-активность кумарина и ряда его гидроксильных производных при окислении МЛ. Кумарины являются природными гетероциклическими кислородсодержащими соединениями, в основе которых лежит бензо- α -пирон (лактон цис-орто-оксикоричной кислоты (кумариновой кислоты)). Это обеспечивает сопряженную систему с достаточными свойствами переноса электронов и зарядов [12, 13]. Представленные в табл. 2 данные показывают, что добавки кумарина и дикумарола, содержащего одну гидроксильную группу на каждый кумариновый фрагмент, не изменяют окислительную стабильность МЛ. Производные кумарина с двумя соседними гидроксильными группами эскулетин и фраксетин ингибировали окисление МЛ, значения ФС составили ($1,50 \pm 0,10$) и ($2,58 \pm 0,18$) соответственно.

Таким образом, фенольные гидроксильные, и орто-метоксигруппа значительно усиливают АО-активность кумаринов. Ранее показано [14], что эскулетин и фраксетин демонстрируют АО-свойства при окислении подсолнечного масла при 25 °С и 100 °С и триацилглицеридов подсолнечного масла при 100 °С, при этом согласно полученным нами данным эффективность ингибирования окисления МЛ при одинаковых условиях эксперимента была выше, чем в случае подсолнечного масла.

Известно, что защитные эффекты фенольных соединений при окислении масел усиливаются в присутствии синергических молекул, таких как аскорбилпальмитат [30]. Так, аскорбиновая кислота и АП могут действовать как синергисты токоферолов, восстанавливая их радикалы или продукты окисления до исходных молекул и тем самым пролонгируя их АО-действие [2, 3]. Механизмы действия АП в маслах включают регенерацию эндогенных АО за счет отдачи атома Н, инактивацию металлов и снижение скорости инициирования окисления липидов, восстановление гидропероксидов липидов до более стабильных гидроксилсодержащих соединений за счет нерадикальных процессов и поглощение кислорода [3]. Основным эндогенным АО в МЛ является γ -токоферол, который действует как более сильный АО, чем α -токоферол в большинстве растительных масел [31]. Было найдено, что концентрация нативного γ -токоферола в образце анализируемого масла составляет 1,25 мМ (табл. 1). Во время пероксидного окисления липидов ненасыщенные масла конкурируют с нативными токоферолами за липидные пероксидные радикалы, которые, как известно, взаимодействуют с токоферолами гораздо быстрее, чем с липидами [31], превращая пероксидные радикалы в гидропероксиды и тем самым прерывая процесс цепного окисления и увеличивая индукционный период. АО-свойства в растительных маслах проявляют также β -каротин и другие каротиноиды, фитостеролы, такие как авенастеролы и др. [2], а также ряд других соединений. Некоторые АО при одновременном присутствии в исследуемом образце могут взаимодействовать и усиливать или ослаблять АО-эффект. Например, получены доказательства синергизма совместного действия α -токоферола и β -каротина в снижении скорости автоокисления соевого масла [2]. Коэнзим Q_{10} в восстановленной форме (убихинол) участвовал в регенерации α -токоферола, и было обнаружено, что эти два АО проявляют синергизм [32]. Сообщалось также об АО-синергизме между фосфолипидами и токоферолами [33]. Одним из потенциальных механизмов такого синергизма является способность ФЛ регенерировать токоферол из его окисленной формы. При выборе АО, обеспечивающих

эффективное ингибирование окисления масел, следует учитывать наличие эндогенных минорных компонентов.

Согласно экспериментальным данным композиции АП и ряда тестируемых фенольных АО, таких как галловая и кофейная кислоты, фраксетин, эффективно ингибируют окисление МЛ, существенно повышая фактор стабилизации: до $(4,18 \pm 0,29)$, $(3,77 \pm 0,25)$ и $(4,02 \pm 0,29)$ соответственно (табл. 2, XXXIV–XXXVI). Необходимо отметить, что синергические эффекты в случае вышеуказанных фенольных АО и АП не наблюдаются, по-видимому, из-за присутствия целого ряда эндогенных АО (γ -токоферола, каротиноидов, коэнзимов Q, фосфолипидов, фитостеролов), которые могут участвовать в протекающих в МЛ процессах окисления. После удаления из МЛ эндогенных АО, в значительной степени обеспечивающих защиту масла от окисления, окислительная стабильность очищенного масла существенно снижается, о чем свидетельствуют данные табл. 3, согласно которым индукционный период окисления очищенного МЛ (триацилглицеридов, ТГЛ) в 1,6 раза меньше, чем неочищенного.

Таблица 3. Влияние добавок фенольных антиоксидантов (0,02 %) на окислительную стабильность триацилглицеридов льняного масла

Table 3. Effect of phenolic antioxidant additives (0.02%) on the oxidative stability of flaxseed oil triacylglycerides

Антиоксидант	ИП, ч (при 100 °C)	ФС
Контроль (без добавок)	$2,76 \pm 0,09$	$1,00 \pm 0,07^a$
Галловая кислота	$9,97 \pm 0,36$	$3,61 \pm 0,26^d$
Пропилгаллат	$11,68 \pm 0,40$	$4,23 \pm 0,29^e$
Кофейная кислота	$5,82 \pm 0,20$	$2,11 \pm 0,15^c$
Фраксетин	$10,14 \pm 0,32$	$3,67 \pm 0,23^d$
АП	$4,99 \pm 0,18$	$1,81 \pm 0,13^b$

Результаты представлены как среднее $\pm$ SD ($n = 3$). (a–e) — значения в одном и том же столбце, за которыми следуют разные буквы, существенно различаются ($p \leq 0,05$)

Добавка фенольных АО повышает окислительную стабильность ТГЛ, при этом если в случае кофейной кислоты эффективность ингибирования окисления ТГЛ и МЛ одинакова, то для галловой кислоты, пропилгаллата и фраксетина эффективность ингибирования окисления триглицеридов существенно выше, чем МЛ (в 1,4 — 1,8 раза), то есть нативное МЛ гораздо сложнее стабилизировать, чем чистые триацилглицериды. Необходимо отметить, что в отличие от фенольных АО антиоксидантная активность АП в ТГЛ ниже, чем в МЛ, значения F составили $(1,81 \pm 0,13)$ и $(2,36 \pm 0,16)$ соответственно (табл. 2, 3), что может быть связано с возможностью синергического взаимодействия АП с нативными минорными компонентами МЛ, в частности с γ -токоферолом.

Нами изучены АО-свойства в МЛ ряда других известных природных соединений, принадлежащих к разным группам фенольных антиоксидантов, таких как куркумин, эллаговая кислота, ресвератрол, кверцетин, госсипол, показавших ранее АО-активность при окислении липидов ряда растительных масел, а также *in vivo*. АО-активность этих фенольных соединений в МЛ ранее не исследовалась. Согласно экспериментальным данным, известный природный АО куркумин, молекула которого содержит β -дикетогруппу, соединенную с двумя остатками феруловой кислоты, не проявил активности в ингибировании окисления МЛ (табл. 2). Не проявила АО-активности в МЛ и эллаговая кислота, принадлежащая к фенолкарбонным кислотам (табл. 2). Структурно эллаговая кислота представляет собой дилактон гексагидроксидифеновой кислоты, димерного производного галловой кислоты, получаемого в основном путем гидролиза эллагитаннинов, широко распространенной группы вторичных метаболитов растений. Ресвератрол — уникальное природное полифенольное соединение, которое в последние годы привлекло большое внимание своими замечательными антиоксидантными, противораковыми и другими полезными свойствами, также не показал АО-активности в МЛ, что следует из данных табл. 2.

Госсипол — это природный полифенольный альдегид с АО-свойствами, выделенный из семян хлопка, который токсичен для людей и животных, что ограничивает его применение. При концентрациях 250 и 500 ppm госсипол показал статистически значимые повышения ИП при 110 °C (Rancimat) в биодизельном топливе (метиловых эфирах жирных кислот, полученных из соевого масла) [34]. В структуре госсипола присутствуют два фраг-

мента 2,3-дигидроксibenзальдегида (IX), что мотивировало нас протестировать его на МЛ с целью выявления влияния данного структурного фрагмента на АО-активность. Из данных табл. 2 видно, что в МЛ госсипол демонстрирует значительную АО-активность ($F = 1,97 \pm 0,13$).

Кверцетин является одним из наиболее распространенных пищевых флавоноидов и считается сильным АО из-за его способности нейтрализовывать свободные радикалы и связывать ионы переходных металлов. Эти свойства кверцетина позволяют ему ингибировать пероксидное окисление липидов и защищать клеточные структуры от окислительного повреждения [35]. Некоторые авторы ранее сообщали об АО-эффекте кверцетина в растительных маслах. В МЛ кверцетин показал относительно невысокую эффективность в ингибировании окисления, повышая окислительную стабильность масла в 1,4 раза при концентрации добавки 0,02 % (табл. 2).

На рисунке приведены значения фактора стабилизации (F) МЛ для наиболее эффективных из изученных природных и синтетических АО (за исключением ТБГХ).

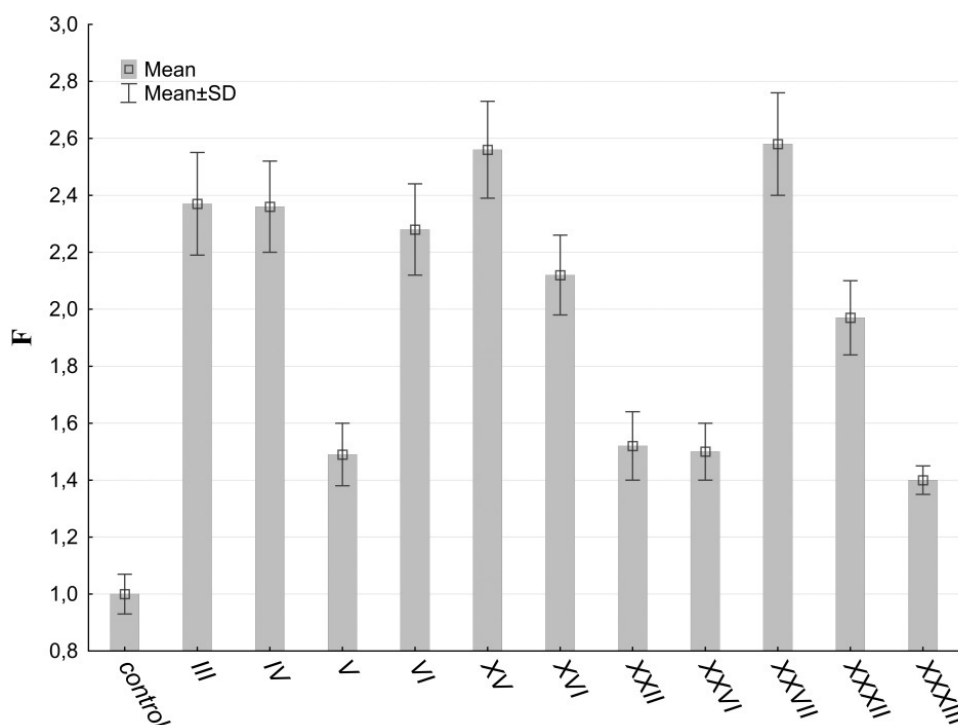


Рис. 1. Фактор стабилизации (F) льняного масла для наиболее эффективных тестируемых природных и синтетических АО при концентрации в масле 0,02 %

Fig. 1. Stabilization factor (F) of flaxseed oil for the most effective tested natural and synthetic AO at a concentration in oil of 0.02%

Согласно полученным данным наибольшую эффективность в ингибировании окисления МЛ показали галловая кислота (XV), кофейная кислота (XVI), фраксетин (XXVII) и госсипол (XXXII), для которых значения F находятся в интервале 1,97–2,58 (рис., табл. 2).

АО активность фраксетина, галловой и кофейной кислот госсипола превышает АО-активность БОТ (I) и статистически значимо не отличается от синтетических АО ПГ (III) и АП (IV). Группа природных фенольных АО, включающая синаповую кислоту (XXII), эскулетин (XXVI) и кверцетин (XXXIII), по АО-активности в МЛ ($F = 1,40–1,52$) уступает указанным выше наиболее эффективным природным и синтетическим АО и не отличается от пирокатехина (V).

Закключение. Изучена эффективность 26 природных фенольных АО в ингибировании окисления льняного масла в условиях ускоренного окисления при 100 °С. С этой целью были определены значения периодов индукции и эффективности ингибирования окисления МЛ (фактора стабилизации F) в присутствии добавок 0,02 % природных фенольных кислот и их производных, кумаринов и ряда других фенольных соединений, а также для сравнения и некоторых известных синтетических АО — БОТ, ПГ, ТБГХ, АП. Выявлены наиболее эффек-

тивные АО среди изученных природных фенольных соединений — галловая и кофейная кислоты, фраксетин, госсипол ($F = 1,97–2,58$). АО-активность фраксина, галловой и кофейной кислот статистически значимо не отличается от синтетических АО ПГ и АП и существенно превышает АО-активность БОТ. Меньшую эффективность проявила вторая группа природных АО, включающая синаповую кислоту, эскулетин и кверцетин ($F = 1,40–1,52$). Протокатеховая, ванилиновая, сиреневая, феруловая кислоты и соответствующие альдегиды, а также эвгенол и изоэвгенол проявили в МЛ самую низкую АО-активность ($F = 1,15–1,28$). Показано, что использование композиций АП и природных фенольных АО, таких как галловая и кофейная кислоты, фраксетин, позволяет эффективно ингибировать окисление МЛ, существенно повышая фактор стабилизации (до 3,77–4,18).

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии структурных особенностей фенольных соединений на их АО-активность. Установлено, что гидроксилированные производные коричной кислоты — кофейная, феруловая, синаповая, — более активно ингибируют окисление МЛ, чем соответствующие производные бензойной кислоты протокатеховая, ванилиновая и сиреневая. Среди изученных соединений монофенольные производные, включая классический АО ионол (I), проявляли достаточно низкую АО-активность (X, XI, XIII, XIV, XVIII–XXI) или не проявляли ее вовсе (XII, XXIII, XXIX). Наличие в структуре фенольных соединений фрагментов 1,4-дигидроксibenзола (II, VI), 1,2,3-тригидроксibenзола (III, XV) и 1-метокси-2,3-дигидроксibenзола (XXVII) приводило к максимально высокой АО активности в отношении МЛ. Менее активными были вещества с 1,2-дигидроксibenзольным фрагментом в совокупности с отсутствием электроноакцепторной карбонильной группы в *пара*-положении к одной из гидроксильных групп (V, IX, XVI, XXVI, XXXII, XXXIII). Обсуждены возможные механизмы процессов, протекающих в МЛ в присутствии АО.

Результаты проведенного исследования будут полезны при разработке новых методов стабилизации МЛ, обеспечивающих его надежную и безопасную защиту от окисления, увеличение сроков хранения и повышение нутрицевтической ценности.

Результаты данной работы получены в рамках выполнения ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (задание № 2.2.01.05).

Список использованных источников

1. Al-Madhagy, S. A comprehensive review of the health benefits of flaxseed oil in relation to its chemical composition and comparison with other omega-3-rich oils / S. Al-Madhagy, N. S. Ashmawy, A. Mamdouh [et al.] // Eur. J. Med. Res. — 2023. — V. 28. — 240. URL: <https://doi.org/10.1186/s40001-023-01203-6>.
2. 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. URL: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x>.
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. URL: [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(96\)00067-2](https://doi.org/10.1016/0308-8146(96)00067-2).
4. Liu, R. Synthetic Phenolic Antioxidants: A Review of Environmental Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity / R. Liu, S. A. Mabury // Environ. Sci. Technol. — 2020. — V. 54. — P. 11706–11719. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05077>.
5. Wu, L. Food additives: From functions to analytical methods / L. Wu, C. Zhang, Y. Long [at al.] // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. — 2022. — V. 62(30). — P. 8497–8517. URL: <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.192982>.
6. Yanishlieva, N. V. Stabilization of edible oils with natural antioxidants / N. V. Yanishlieva, E. M. Marinova // Eur. J. Lipid Sci. Technol. — 2001 — V. 103(11). — P. 752–767. URL: [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200111\)103:11<752::AID-EJLT752>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200111)103:11<752::AID-EJLT752>3.0.CO;2-0).
7. Viana da Silva, M. Synthetic and Natural Antioxidants Used in the Oxidative Stability of Edible Oils: An Overview / M. Viana da Silva, M. R. C. Santos, I. R. Alves Silva [at al.] // Food Rev. Intern. — 2021. — V. 38(sup. 1). — P. 1–24. URL: <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1869775>.
8. Li, A-N. Resources and Biological Activities of Natural Polyphenols / A-N. Li, S. Li, Y-J. Zhang [at al.] // Nutrients. — 2014. — V. 6(12). — P. 6020–6047. URL: <https://doi.org/10.3390/nu6126020>.
9. Rice-Evans, C. A. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids / C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga // Free Radic. Biol. Med. — 1996. — V. 20(7). — P. 933–956. URL: [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(95\)02227-9](https://doi.org/10.1016/0891-5849(95)02227-9).
10. Kumar, N. Phenolic acids: Natural versatile molecules with promising therapeutic applications / N. Kumar, N. Goel // Biotechnol. Rep. (Amst). — 2019. — V. 24. — e00370. URL: <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00370>.

11. Kiokias, S. Phenolic Acids of Plant Origin — Review on Their Antioxidant Activity In Vitro (O/W Emulsion Systems) Along with Their in Vivo Health Biochemical Properties / S. Kiokias, C. Proestos, V. Oreopoulou // *Foods*. — 2020. — V. 9(4). — 534. URL: <https://doi.org/10.3390/foods9040534>.
12. Coumarins: Biology, Applications, and Mode of Action / eds. R. O’Kennedy, R.D. Thornes. — New York, U.S.: John Wiley & Sons, 1997. — P. 360.
13. Kadakol, A. Esculetin: A phytochemical endeavor fortifying effect against non-communicable diseases / A. Kadakol, N. Sharma, Y. A. Kulkarni, A. B. Gaikwad // *Biomed. Pharmacother.* — 2016. — V. 84. — P. 1442–1448. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2016.10.072>.
14. Yanishlieva, N. V. Antioxidative effectiveness of some natural antioxidants in sunflower oil / N. V. Yanishlieva, E. M. Marinova // *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* — 1996. — V. 203(3). — P. 220–223. URL: <https://doi.org/10.1007/bf01192867>.
15. 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(9). — P. 1003–1011. URL: <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900264>.
16. 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. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.108>.
17. Shadyro, O. I. Flaxseed oil stabilization using natural and synthetic antioxidants / O.I. Shadyro, A. A. Sosnovskaya, I. P. Edimecheva // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* — 2017. — V. 119, 1700079. URL: <https://doi.org/ejlt.201700079>.
18. Колар, М.Х. Натуральный антиоксидант — экстракт розмарина / М. Х. Колар, С. Урбанчич // *Масла и жиры*. — 2008. — Т. 3. — С. 26–28.
19. Nag, A. Stabilization of flaxseed oil with capsicum antioxidant / A. Nag // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 2000. — V. 77. P. 799–800. URL: <https://doi.org/10.1007/s11746-000-0127-0>.
20. Шадыро, О. И. Применение растительного сырья для защиты льняного масла от окисления / О. И. Шадыро, А. А. Сосновская, И. П. Едимечева // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. аграр. наук*. — № 1. — С. 121–126.
21. Abad, A. A robust stripping method for the removal of minor components from edible oils / A. Abad, F. Shahidi // *Food Prod. Process. and Nutr.* — 2020. — V. 2(1), P. 2–9. URL: <https://doi.org/10.1186/s43014-019-0015-2>.
22. 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.
23. СТБ ГОСТ Р 51487–2001. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа. — Введ. 01.11.2002. — Минск: БелГИСС, 2001. — 6 с.
24. ГОСТ 31933–2012. Масла растительные. Методы определения кислотного числа и кислотности (с Изменением N 1). — Введ. 01.01.2014. — М.: Стандартинформ, 2014. — 11 с.
25. СТБ 1869–2008 (ИСО 6885:2006). Жиры и масла животные и растительные. Определение анизидинового числа. — Введ. 01.01.2009. — Минск: БелГИСС, 2008. — 15 с.
26. 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.
27. СТБ ИСО 5509-2007. Жиры и масла животные и растительные. Приготовление метиловых эфиров жирных кислот. — Введ. 01.10.2007. — Минск: БелГИСС, 2007 — 20 с.
28. Herchi, W. Characterisation of the glycerophospholipid fraction in flaxseed oil using liquid chromatography-mass spectrometry / W. Herchi, F. Sakouhi, S.Khaled [at al.] // *Food Chem.* — 2011. — V. 129. — P. 437–442. URL: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.04.096>.
29. Chen, J. Structure-antioxidant activity relationship of methoxy, phenolic hydroxyl, and carboxylic acid groups of phenolic acids / J. Chen, J. Yang, L. Ma [at al.] // *Sci. Rep.* — 2020. — V. 10(1). — 2611. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59451-z>.
30. Pokorny, J. Antioxidant in food preservation. / J. Pokorny // *Handbook of food preservation* / eds. M. S. Rahman, M. Dekker. — New York (USA): CRC Press, 1999. — P. 309–337.
31. 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. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02522884>.
32. Quinn, P. J. Expansion of antioxidant function of vitamin E by coenzyme Q / P. J. Quinn, J. P. Fabisiak, V. E. Kagan // *Biofactors*. — 1999. — V. 9. — P. 149–154. URL: <https://doi.org/10.1002/biof.5520090209>.
33. Bandarra, N. M. Antioxidant synergy of α -tocopherol and phospholipids / N. M. Bandarra, R. M. Campos, I. Batista, M. L. Nunes, J. M. Empis // *J. Am. Oil Chem. Soc.* — 1999. — V. 76. — P. 905–913. URL: <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0105-4>.
34. Moser, B. R. Efficacy of gossypol as an antioxidant additive in biodiesel / B. R. Moser // *Renew. Energy*. — 2012. — V. 40(1). — P. 65–70. URL: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.09.022>.

35. Sakanashi, Y. Possible use of quercetin, an antioxidant, for protection of cells suffering from overload of intracellular Ca^{2+} : a model experiment / Y. Sakanashi, K. Oyama, H. Matsui [et al.] // Life Sci. — 2008. — V. 83. — P. 164–169. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lfs.2008.05.009>.

Информация об авторах

Сосновская Анна Алексеевна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии биологически активных веществ НИИ ФХП БГУ, (ул. Корженевского, 31, кв. 335, 220108, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: anna-sosn@mail.ru

Едимечева Ирина Петровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химии биологически активных веществ НИИ ФХП БГУ, (ул. К. Маркса, 27, кв. 7, 220030, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: irina.edimecheva@gmail.com

Ксендзова Галина Анатольевна, кандидат химических наук, заведующий сектором химии свободнорадикальных процессов лаборатории физико-химии биологически активных веществ НИИ ФХП БГУ (ул. Дачная, 11, 223034, Минская область, Минский р-н, г. Заславль, Республика Беларусь).

E-mail: ksja-bn@tut.by

Information about authors

Sosnovskaya Anna Alekseevna, Ph.D (Chemistry), leading researcher of laboratory of chemistry of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (31, Korzhenevsky St., apt. 335. 220108, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: anna-sosn@mail.ru

Edimecheva Irina Petrovna, Ph.D (Chemistry), leading researcher of laboratory of chemistry of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University. (27, K. Marx St., apt. 7, 220030, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: irina.edimecheva@gmail.com

Ksendzova Galina Anatolievna, Ph.D (Chemistry), the head of the sector of chemistry of free radical processes of laboratory of chemistry of free radical processes, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University (11, Dachnaja str., 223034, Zaslavl, Republic of Belarus).

E-mail: ksja-bn@tut.by