



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40077 (13) U
(51) МПК (2009)
C11B 5/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ АНТИОКСИДАНТНОЇ СТАБІЛІЗАЦІЇ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ В ЕМУЛЬСІЇ МАСЛО-ВОДА

1

(21) u200812094

(22) 13.10.2008

(24) 25.03.2009

(46) 25.03.2009, Бюл. № 6, 2009 р.

(72) ФІЛІПЕНКО ТЕТЯНА АНАТОЛІЇВНА, UA, НІКОЛАЄВСЬКИЙ АЛІМ МИКИТОВИЧ, UA, ІВЛЄВА ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, UA, ПАЛАГУШКІНА ЛЮБОВ ОЛЕКСАНДРІВНА, UA

(73) ФІЛІПЕНКО ТЕТЯНА АНАТОЛІЇВНА, UA, НІКОЛАЄВСЬКИЙ АЛІМ МИКИТОВИЧ, UA, ІВЛЄВА ТЕТЯНА МИКОЛАЇВНА, UA, ПАЛАГУШКІНА ЛЮБОВ ОЛЕКСАНДРІВНА, UA

(57) Спосіб антиоксидантної стабілізації соняшникової олії в емульсії масло-вода, що включає при-

2

готування емульсії з додаванням емульгатора та суміші гідрофільних та ліпофільних фенольних антиоксидантів, який **відрізняється** тим, що емульсію масло-вода при співвідношенні фаз 1:3 готують з емульгатором олеатом натрію, а як антиоксиданти використовують суміш 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу (іонол) і 1,2-діоксibenзолу (пірокateхін) при їх співвідношеннях 1:3 у сумарній кількості $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, причому окиснення проводять прискореним методом при 80 °С, при постійному барботуванні крізь емульсію повітря із швидкістю 5 л/год., з одночасним періодичним визначенням вмісту перекисних сполук при окисненні олії в емульсії.

Корисна модель відноситься до способів стабілізації жирів і олій, які знаходяться у складі гетерофазних систем (емульсії), і може бути використана при вирішенні практичних проблем антиоксидантного захисту відповідної жировмісної продукції у різних галузях господарства (харчова, фармацевтична, парфумна) та медицині.

В останні роки було з'ясовано, що пероксидне окиснення ліпідів суттєво прискорюється в емульсіях у порівнянні з гомогенними системами, а найбільш відомі антиоксиданти (феноли, ароматичні аміни та ін.) недостатньо ефективні. Здійснюються спроби підвищити антиоксидантну дію шляхом застосування сумішей речовин. Повідомляється про достатньо ефективний спосіб захисту лінолевої кислоти від окиснення в міцелах додецилсульфату натрію сумішшю антиоксидантів, яка складається з поліфенолів зеленого чаю та α -токоферолу [Zhou Bo, Jia Zhi-Sheng, Chen Zhi-Hua, Yang Li, Wu Long-Min, Liu Zhong-Li. Synergistic antioxidant effect of green tea polyphenols with α -tocopherol on freeradical initiated peroxidation of linoleic acid in micelles J Chem. Soc. Perkin Trans. - 2000. - № 4. - p. 785-791] і обумовлений взаємодією поліфенолів з радикалами ініціатору у водній фазі та відновленням поліфенолами більш ефективного антиоксиданту суміші - α -токоферолу.

Явище синергізму та антагонізму між кверцетином і іншими антиоксидантами (рутин, α -токоферол) встановлено [Becker E. M., Ntouma G.,

Skibsted Z. Synergism and antagonism between quercetin and other chain-breaking antioxidants in lipid systems of increasing structural organization. Food Chem. - 2007. - 103, № 4. - p. 1288-1296] в ліпідних системах різного ступеню складності, де з'ясовано, що в емульсії метилолеату з водою α -токоферол з кверцетином дають синергічний антиоксидантний ефект, пов'язаний з особливостями структури даного субстрату, і який не має місця в інших ліпідних субстратах, а значить має обмежене застосування.

Загальними ознаками відомих способів і рішень, що заявляється, є застосування суміші антиоксидантів для гальмування процесу окиснення ліпідів в емульсії.

За прототип вибрано спосіб антиоксидантної стабілізації кукурудзяної олії в емульсії сумішшю α -токоферолу з аскорбіновою кислотою або аскорбілпальмітатом [Edvin N. Frankel. Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants: Bulk Oils vs Emulsions. J. Agric. Food Chem. - 1994. - V. 42. - 1054-1059], в якому емульсію масло-вода (1:9) готували з додаванням емульгатору Твін-20. В даній системі гідрофільна аскорбінова кислота в концентрації $2,32 \cdot 10^{-4}$ та $1,161 \cdot 10^{-3}$ моль/л виявляла прооксидантну дію. Аскорбілпальмітат в тих самих концентраціях мав в емульсії порівняльну з α -токоферолом антиоксидантну активність. При використанні сумішей α -токоферолу з аскорбіно-

(13) U

(11) 40077

(19) UA

вою кислотою та аскорбілпальмітатом при концентрації антиоксиданту $2,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л спостерігався синергічний ефект.

Отримані результати пояснюються з точки зору впливу на гальмування процесів окиснення міжфазних явищ і спорідненості антиоксидантів до однієї із фаз і до міжфазної поверхні.

Загальними ознаками способу за прототипом і рішенням, що заявляється є використання двох фенолів як антиоксидантів окиснення ліпиду у водній емульсії з емульгатором. Але в способі за прототипом констатовано лише факт синергізму і не визначений його кількісний ефект, залежність від співвідношення компонентів, не встановлено оптимальний склад синергічної суміші.

В основу корисної моделі поставлено завдання підвищення стійкості ліпідів проти окиснення молекулярним киснем у 1,5-2 рази у складі харчових, фармацевтичних та інших емульсій.

Поставлене завдання вирішується за рахунок того, що в способі антиоксидантної стабілізації ліпідів в емульсії масло-вода, що включає приготування емульсії з додаванням емульгатору та суміші гідрофільних та ліпофільних фенольних антиоксидантів, згідно корисної моделі, емульсію масло-вода (1:3) готують з емульгатором олеатом натрію, а в якості антиоксидантів використовують суміш 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолу (іонол) і 1,2-диоксибензолу (пірокатехін) у сумарній кількості $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Окиснення проводять прискореним методом (80°C), при постійному барботуванні крізь емульсію повітря. За критерій ступеню окиснення олії обрано величину пероксидного числа (П.Ч.), яку визначають йодометричним методом (ДЕСТ 26593-85), ефективність гальмування процесу окиснення характеризували тривалістю періоду індукції - t (час досягнення в емульсії П.Ч.=1% I_2), який визначали із кінетичних кривих накопичення пероксидів (Фіг.).

Перераховані ознаки є суттєвими ознаками корисної моделі й забезпечують досягнення технічного результату - підвищення більше ніж удвічі ефективності антиоксидантної стабілізації соняшникової олії в емульсії масло-вода. Причинно-наслідковий зв'язок суттєвих ознак і технічного результату, що досягається, виявляється у наступному.

Оскільки механізм окиснення олії в емульсії залишається радикально-ланцюговим, можливо інгібувати цей процес фенольними антиоксидантами. Застосування інгібіторів окиснення фенольного типу показало, що їх ефективність в емульсіях менша ніж у гомогенних системах. Більш ефективними в системах з високим співвідношенням поверхні до об'єму (в емульсіях) виявляються ліпофільні феноли (іонол, α -токоферол). Гідрофільні (пірокатехін, галова кислота), концентруючись переважно у водній фазі, поступаються в ефективності ліпофільним. Утворення і розпад пероксидів в емульсійній системі залежить від оптимальної концентрації антиоксидантів у водній і масляній фазах і на поверхні поділу фаз. Забезпечення такої концентрації можливо шляхом застосування сумішей ліпофільного і гідрофільного фенольних антиоксидантів для надійного захисту олії від окиснення як з боку масляної фази, так і водної. Оскі-

льки процес окиснення олії переважно локалізується в масляній фазі (в краплях олії), то найбільш ефективною є суміш іонол:пірокатехін (3:1). Сукупність зазначених ознак забезпечує збільшення ефективності антиоксидантної стабілізації олії в емульсії більш ніж у два рази.

Таким чином, суттєві ознаки знаходяться у причинно-наслідковому зв'язку з технічним результатом, що досягається.

Нижче наводиться спосіб, що заявляється.

Фенольні антиоксиданти (іонол, пірокатехін) перед застосуванням очищували методами перекристалізації та сублімації. У необхідній кількості фенол розчиняли у спорідненій фазі (іонол в олії, пірокатехін у воді). Соняшникову олію марки «Олейна» (ТУ У 18.503.88) попередньо позбавляли природних антиоксидантів шляхом її автоокиснення (120°C) на протязі двох годин до накопичення при цьому в олії пероксидних сполук у кількості, що відповідає 0,33-0,35% I_2 . Готується емульсія масло-вода (1:3) з додаванням до водної фази емульгатору олеату натрію ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л) для забезпечення колоїдної стійкості емульсії. Вибране співвідношення фаз в емульсії масло-вода є модельним при проведенні наукових досліджень і достатньо широко представленим на практиці (майонези, соуси, вершки, креми). Середній розмір крапель масла в емульсії $(1,5-4,5) \cdot 10^{-2}$ мм. Окиснення проводиться в скляному термостатованому реакторі барботажного типу при температурі 80°C , при постійній подачі крізь емульсію повітря із швидкістю 5л/год., що забезпечує достатню концентрацію кисню в системі і перебіг процесу в кінетичному режимі. З реактору періодично відбирали проби для аналізу вмісту продуктів окиснення - пероксидних сполук. Проведення дослідів при підвищеній температурі дає змогу штучно пришвидшити перебіг окиснення в емульсії і отримати результат гальмування процесу в умовах найбільш інтенсивної його течії. Оскільки механізм процесів окиснення і їх гальмування залишаються незмінними в інтервалі температур $20-100^{\circ}\text{C}$, то результат, отриманий при 80°C буде дійсним в усьому зазначеному інтервалі температур. Концентрація антиоксидантів $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л забезпечує достатній захист олії від окиснення в зазначених умовах і є екологічно безпечною.

Приклади конкретного виконання.

Приклад 1. Емульсія масло-вода готується при співвідношенні фаз 1:3. У водній фазі розчиняється олеат натрію у кількості, що відповідає концентрації в емульсії $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В масляній фазі розчиняється іонол, концентрація якого в емульсії дорівнює $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Початкова концентрація пероксидних сполук в емульсіях постійна і відповідає П.Ч.=0,08% I_2 . Масло невеликими порціями додається до водної фази при інтенсивному перемишуванні на протязі 5хв. до утворення стійкої емульсії. У скляний термостатований при 80°C реактор переноситься 25-30мл емульсії і проводиться автоокиснення при постійному барботуванні у систему повітря з швидкістю 5л/год без додавання антиоксиданту (Фіг., крива 1) і у присутності іонолу (Фіг., крива 2).

По ходу процесу відбираються проби (1мл.), аналізуються на вміст пероксидних сполук йодометричним методом (П.Ч.). Будують кінетичну криву (Фіг.) накопичення в емульсії пероксидів, з якої визначається час досягнення П.Ч. 1 % I_2 .

Приклад 2. У разі застосування водорозчинного антиоксиданту (пірокатехіну) його наважка, що відповідає концентрації в емульсії $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчиняється у воді, додається емульгатор і отриманий розчин змішується з масляною фазою у співвідношенні 3:1 з утворенням стійкої емульсії. Далі експеримент проводиться так само, як описано у прикладі 1 (Фіг., крива 3).

Приклад 3. При застосуванні суміші антиоксидантів їх загальна концентрація в емульсії залишається постійною $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а змінюється в

суміші співвідношення фенолів. Гідрофільний пірокатехін у розрахованій кількості розчиняється в воді, а гідрофобний іонол у маслі. Готується і окиснюється емульсія як описано у прикладі 1 (Фіг., крива 4).

Введення як окремих фенолів, так і їх сумішей призводить до гальмування процесу окиснення олії в емульсії, але у різному ступеню. Отриманий результат ілюструється даними наведеними у таблиці. Суміші фенолів є більш ефективними антиоксидантами, ніж кожен з окремих компонентів суміші. Максимальний синергічний ефект досягається при співвідношенні іонол:пірокатехін (3:1).

Таблиця

Значення періодів індукції (τ) окиснення (80°C) соняшникової олії в емульсії (1:3) з антиоксидантами ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Склад антиоксиданту	Співвідношення фенолів у суміші	τ (хв.)
Без антиоксиданту	-	90
Іонол	$5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	210
Пірокатехін	$5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	150
Іонол:пірокатехін	1:1	236
Іонол:пірокатехін	2:1	384
Іонол:пірокатехін	1:2	168
Іонол:пірокатехін	3:1	460
Іонол:пірокатехін	1:3	220
Іонол:пірокатехін	5:1	380
Іонол:пірокатехін	9:1	280
Іонол:пірокатехін	1:9	166

Спосіб, що заявляється, дає певний технічний результат збільшення більше ніж у 2 рази антиоксидантної активності суміші іонол:пірокатехін (3:1) у порівнянні з дією окремих фенолів без додаткових матеріальних витрат, є простим і доступним за використанням.

Синергічну дію виявляють і інші суміші гідрофобних (іонол, α -нафтол) та гідрофільних (протокатехова, галова кислота та ін.), для яких ефект синергізму коливається у межах 1,5-2,5 рази.



