

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ БУТИЛОКСИТОЛУОЛА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

А.М. Смагин, Д.А. Смагин, Т.В. Березнева

Изучено влияние бутилокситолуола (БОТ) отдельно и в композиции с лимонной кислотой на процесс окисления пищевых жиров и жиросодержащих продуктов. Установлено, что БОТ является эффективным стабилизатором свиного жира, подсолнечного масла и кулинарных жиров. Высокие ингибирующие свойства БОТ сохраняются при интенсивной термической обработке и последующем хранении гретых жиров. Использование БОТ при производстве охлажденной кулинарной продукции позволяет стабилизировать процесс окисления липидов и сохранить высокие органолептические показатели качества изделий при холодильном хранении.

Введение

Одной из основных причин снижения качества и порчи пищевых продуктов, особенно с высоким содержанием жира, является перекисное окисление липидов. Под воздействием кислорода воздуха в них уменьшается содержание полиненасыщенных жирных кислот, каротина, витаминов А и Е. Многие продукты окисления угнетают рост и развитие организма, вызывают заболевания и другие патологические явления.

Торможение процессов окисления липидов может быть достигнуто соответствующими условиями хранения и обработки продуктов, а также применением различных добавок природного и искусственного происхождения. Такие добавки называются ингибиторами окисления – антиоксидантами и широко применяются для предотвращения окислительной порчи жиров, масел и различных пищевых продуктов, медицинских и косметических препаратов и др. [1–3]. В последние годы антиоксиданты рассматриваются в качестве основных защитных средств живых организмов в существующей сложной экологической системе [4,5].

В настоящее время имеется целый ряд ингибиторов окислительных процессов. Наиболее распространенными и эффективными являются антиоксиданты фенольного типа, а также их смеси с различными добавками – синергистами [1,2]. Синергистами в процессах ингибированного окисления жиров называются вещества, которые или не обладают антиоксидантным действием, или являются слабыми антиокислителями, но в то же время значительно увеличивают эффективность действия других ингибиторов. Известно большое количество синергистов, однако в пищевой промышленности используются в основном лимонная и аскорбиновая кислоты [2,6]. Из группы фенольных антиоксидантов широкое применение находит 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол, который обычно называют бутилгидрокситолуол, или бутилокситолуол (БОТ). БОТ является нетоксичным соединением, получается по простой технологической схеме из недефицитного и недорогого сырья. Антиокислительная активность БОТ изучена во многих работах [1,2]. Результаты испытаний показали, что БОТ обладает высокими антиокислительными свойствами. Вместе с тем в литературе недостаточно сведений по его влиянию на процесс окисления жиров при высоких температурах, устойчивости к окислению гретых жиров и многокомпонентных пищевых продуктов, а также эффективности действия композиций на основе БОТ и лимонной кислоты. Изучение этих актуальных вопросов и явилось целью работы.

Результаты исследований и их обсуждение

Объектами исследований являлись рафинированное подсолнечное масло, свиной топленый жир высшего сорта, кулинарные жиры «Украинский» и «Белорусский», пассерованный репчатый лук и фрикадельки из мяса. БОТ добавляли к пробам жира или изделий в количестве 0,02 % в виде спиртового раствора как отдельно, так и в композиции с 0,01 % лимонной кислоты (ЛК). Для определения эффективности действия БОТ использовали принцип сравнительной оценки скорости окисления жиров с добавкой или без добавки испытуемого пре-

парата. Поскольку в реальных условиях хранения процесс окисления в жирах протекает медленно, для изучения эффективности действия антиоксидантов используют ускоренные кинетические методы окисления при температурах 50 °С – 100 °С. В данной работе окисление жиров проводили в условиях свободного доступа кислорода воздуха при температуре 85 °С и удельной поверхности соприкосновения жира с воздухом 0,85 см²/г. Через установленные промежутки времени отбирали пробы на определение перекисей (первичных продуктов окисления) и строили кинетические кривые окисления жира. Эффективность действия БОТ оценивали по отношению τ_a / τ_0 – времени, необходимом для достижения значения перекисного числа жира, соответствующего ухудшению его органолептических показателей без антиоксиданта « τ_0 » и с антиоксидантом « τ_a » (0,1 % йода для свиного топленого жира, 0,3 % – кулинарных жиров и 0,5 % – подсолнечного масла). Исследования проводили на двух опытных партиях жиров (1 и 2), отличающихся исходным содержанием перекисных соединений.

Для определения эффективности действия БОТ при высокотемпературном нагреве жиры выдерживали в термостате при температуре (165±2) °С в течение 15 и 45 мин и удельной поверхности соприкосновения жира с воздухом 4,62 см²/г. Устойчивость гретых жиров к окислению при последующем хранении (4 °С –6 °С) оценивали по количественному содержанию и кинетике изменения перекисных чисел. Качественные показатели жиров определяли следующими методами: перекисное число – йодометрическим методом, альдегидное число – спектрофотометрическим методом по полосе поглощения продуктов реакции окисления жира с бензидином при $\lambda = 430$ нм. Выделение жира из пассерованного лука и фрикаделек (при определении перекисных и альдегидного чисел) проводили экстракцией хлороформом. Перекисное число выражали в процентах йода, альдегидное число – в единицах оптической плотности в пересчете на 1 г жира в 100 мл раствора. Результаты исследований представлены в таблицах 1–5.

Таблица 1 – Эффективность действия бутилокситолуола в композиции с лимонной кислотой при окислении жиров ($t = 85$ °С)

Вид жира	τ_0 , ч	τ_a , ч	τ_a / τ_0
Масло подсолнечное			
- партия 1	15,3	33,0	2,15
- партия 2	10,8	20,5	1,90
Жир свиной топленый			
- партия 1	12,0	100,0	8,3
- партия 2	10,5	75,0	7,1
Кулинарный жир «Украинский»			
- партия 1	16,8	61,2	3,64
- партия 2	15,2	43,8	2,88
Кулинарный жир «Белорусский»			
- партия 1	28,2	101,6	3,60
- партия 2	31,2	87,0	2,78

Как видно из таблицы 1, бутилокситолуол в композиции с лимонной кислотой в значительной степени тормозит процесс окисления исследуемых жиров. Устойчивость к окислению подсолнечного масла при введении БОТ и ЛК повышается в 2 раза, свиного топленого жира – в 7–8 раз и кулинарных жиров – в 2,8–3,6 раза. Стабилизирующее действие БОТ выше, чем на более ранней стадии окисления его вводят в жир (в партии 2 исходное содержание перекисей выше, чем в партии 1). Результаты исследований, полученные путем окисления жиров и масел при температуре 85 °С, могут быть применены и для пониженных температур. При снижении температуры до значений, при которых жир переходит в твердое состояние, в свою очередь снижается скорость окисления. Однако основные закономерности, наблюдаемые при окислении жидкого (расплавленного) жира, являются аналогичными и для жира в твердом состоянии [2]. В условиях воздействия высоких температур (таблица 2), бутилокситолуол также является эффективным стабилизатором процесса окисления жиров. Добавление БОТ к свиному топленому жиру, прогретому при температуре 165 °С в течение 15 мин, повышает его устойчивость к окислению в 3,8 раза. При введении БОТ в подсолнеч-

ное масло эффективность его действия значительно ниже, темп накопления продуктов окисления лишь в 1,1 раза меньше, чем в контрольном образце. Увеличение продолжительности нагревания приводит к снижению антиокислительной активности БОТ, о чем свидетельствует соотношение темпа роста значений перекисного числа в образцах жира с антиоксидантом и без него.

Таблица 2 – Влияние бутилокситолуола на процесс окисления жиров при нагреве (t=165 °C)

Образцы жира	Продолжительность нагрева, мин			
	15		45	
	Изменение перекисного числа			
	Δ	% ²	Δ ¹	%
Масло подсолнечное				
-без антиоксиданта	0,147	177	0,296	357
- с бутилокситолуолом	0,137	165	0,237	285
Жир свиной топленый				
-без антиоксиданта	0,121	576	0,414	1971
- с бутилокситолуолом	0,032	152	0,259	1233

¹ Δ – абсолютное значение роста;
² % – рост значений в процентах

Таблица 3 – Влияние бутилокситолуола на процесс окисления гретых жиров при хранении (t = 8 °C –20 °C)

Образцы жиров	Перекисное число, % йода			
	после нагревания	после хранения, сутки		
		10	20	30
Масло подсолнечное				
-без антиоксиданта	0,23/0,38	0,35/0,49	0,40/0,60	0,48/0,69
- с бутилокситолуолом	0,22/0,32	0,28/0,40	0,32/0,48	0,35/0,58
Жир свиной топленый				
-без антиоксиданта	0,14/0,43	0,23/2,01	1,08/3,23	2,33/4,23
- с бутилокситолуолом	0,05/0,28	0,06/0,30	0,07/0,33	0,09/0,39

В числителе указаны значения перекисного числа жиров, прогретых в течение 15 мин, в знаменателе – 45 мин.

Высокая активность бутилокситолуола сохраняется и при последующем хранении гретых жиров (таблица 3). В свином топленом жире с БОТ не наблюдалось существенного роста продуктов окисления, тогда как в контрольном образце их количество возросло в 10–16 раз. Эффективность действия БОТ в гретом подсолнечном масле значительно ниже, чем в свином топленом жире. Так, после 30 суток хранения количественное содержание продуктов окисления (перекисное число) в образцах свиного жира с БОТ в 11–26 раз меньше, чем в контрольном образце, тогда как в подсолнечном масле – только в 1,2–1,4 раза.

Как показали опыты, бутилокситолуол можно использовать не только для стабилизации свободных жиров, но и для жиров, входящих в состав пищевых продуктов и кулинарных изделий. Так, БОТ эффективно тормозит процесс окисления жиров в пассерованном репчатом луке (таблица 4). Лук пассеровали на кулинарном жире «Белорусский» и столовом маргарине с добавлением 0,02 % БОТ и без него, охлаждали, упаковывали в пакеты из полимерной пленки и хранили при температуре 4 °C –6 °C в течение 8 суток. После 8 суток хранения перекисное число жира в контрольной партии лука увеличилось в 2,2 раза, а альдегидное число – в 3,5–3,7 раза. В опытной партии лука (с БОТ) перекисное число практически не изменилось, а альдегидное число увеличилось лишь в 1,4 раза. Использование БОТ позволило сохранить высокие органолептические показатели качества пассерованного лука в течение всего периода хранения. Анализ результатов исследований по влиянию бутилокситолуола на процесс окисления липидов жиросодержащих продуктов показал, что антиокислительная активность БОТ сохраняется и при его введении в многокомпонентные пищевые продукты. Так, высокие ингибирующие свойства БОТ установлены в фрикадельках из мяса (таблица 5).

Фарш для них готовили из говядины и полужирной свинины с добавлением воды, соли и специй. БОТ (0,02 %) вводили на стадии составления фарша, затем изделия варили до готовности, охлаждали, упаковывали в пакеты из полимерной пленки и хранили при температуре 4 °С – 6 °С в течение 10 суток. Введение БОТ в изделия позволяет практически полностью стабилизировать процесс окисления липидов. После 10 суток хранения альдегидное число жира увеличилось в контрольном образце в 7,2 раза, а в опытном (с БОТ) – в 1,25 раза. Эффективность действия БОТ повышается при введении в фарш лимонной кислоты.

Таблица 4 – Влияние бутилокситолуола на процесс окисления жира в пассерованном луке при хранении (4 °С – 6 °С)

Образцы изделий	Срок хранения, сутки					
	0			4		
	8			8		
	Перекисное число жира, % йода			Альдегидное число жира, Е		
Лук, пассерованный на кулинарном жире «Белорусский»						
- без антиоксиданта	0,044	0,058	0,097	0,150	0,280	0,550
- с бутилокситолуолом	0,044	0,045	0,046	0,146	0,170	0,210
Лук, пассерованный на маргарине						
- без антиоксиданта	0,044	0,053	0,096	0,144	0,270	0,510
- с бутилокситолуолом	0,044	0,046	0,049	0,140	0,156	0,200

Таблица 5 – Влияние бутилокситолуола на процесс окисления липидов фрикаделек из мяса при хранении (4 °С – 6 °С)

Образцы изделий	Срок хранения, сутки					
	0		5		10	
	Перекисное число жира, % йода		Альдегидное число жира, Е			
Без антиоксиданта	следы	0,390	0,590	0,06	0,290	0,433
С бутилокситолуолом	следы	0,013	0,020	0,06	0,068	0,075
С бутилокситолуолом и лимонной кислотой	следы	0,011	0,017	0,06	0,062	0,066

Заключение

Установлено, что композиции на основе бутилокситолуола и лимонной кислоты эффективно тормозят процесс окисления пищевых жиров. Устойчивость к окислению подсолнечного масла при их использовании повышается в 2 раза, свиного топленого жира – в 7–8 раз и кулинарных жиров – в 2,8–3,6 раза. Стабилизирующее действие композиций выше при введении их в жиры на более ранней стадии окисления. Высокая ингибирующая способность бутилокситолуола сохраняется при высокотемпературном нагреве и последующем хранении гретых жиров. Увеличение продолжительности термической обработки жиров приводит к снижению антиокислительной активности антиоксиданта. Добавление бутилокситолуола в пассерованный лук и мясные фрикадельки позволяет стабилизировать процесс окисления липидов изделий при холодильном хранении.

Литература

- 1 Ушкалова, В.Н. Стабильность липидов пищевых продуктов / В.Н. Ушкалова. – М.: Агропромиздат, 1988. – 152 с.
- 2 Эмануэль, Н. М. Торможение процессов окисления жиров. / Н.М. Эмануэль, Ю.Н. Ляковская. – М.: Пищепромиздат, 1961. – 385 с.
- 3 Мамцев, А.Н. Биотехнологические подходы к ингибированию перекисного окисления липидов. / А.Н. Мамцев, Н.И. Дунченко, А.А. Коренкова. – М.: МГУПБ, 2006. – 192 с.
- 4 Абрамова, Ж.И. Человек и противокислительные вещества. / Ж.И. Абрамова, Г.И. Оксенгендлер. – Ленинград: Наука, 1985. – 230 с.
- 5 Хавинсон, В.Х. Свободно-радикальное окисление и старение. / В.Х. Хавинсон, В.А. Баринов, А.В. Арутюнян, В.В. Малинин. – СПб: Наука, 2003. – 327 с.
- 6 Разумовский, М.В. Антиокислители – М.В. Разумовский. - // Мясные технологии. – 2009. – №6. – С.12.

Поступила в редакцию 20.10.2011