

УДК 664.959:665.213

**Изучение влияния антиокислителей и эфирных масел
на качество БАД к пище «Концентрат омега-3»***Ю.А. Баскакова, Н.П. Боева*

Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), г. Москва

E-mail: bav@vniro.ru

БАД к пище на основе концентрата ПНЖК омега-3 имеют важное значение для профилактики и лечения сердечно сосудистых заболеваний. Ввиду высокой степени ненасыщенности они подвержены окислительной порче, что приводит не только к потере биологической ценности, но и накоплению опасных и токсичных для человеческого организма веществ. Традиционно используемые ионол и синтетический токоферол не позволяют сохранить концентрат ПНЖК омега-3 в течение длительного хранения в разрешённой санитарными нормами концентрации, составляющей 0,04% к массе БАД. В статье приведены данные исследования показателей качества концентрата ПНЖК омега-3 в процессе хранения с трет-бутилгидрохиноном с добавлением в качестве синергиста лимонной кислоты и эфирными маслами. Изучены изменения кислотного, перекисного, альдегидного чисел и жирнокислотного состава концентрата ПНЖК омега-3. Анализ полученных данных показал, что более интенсивное накопление продуктов окислительной порчи сопровождается увеличением содержания насыщенных и уменьшением содержания биологически активных полиненасыщенных жирных кислот омега-3, также происходит ухудшение органолептических показателей. Наименее эффективной является смесь антиокислителей с добавлением эфирного масла апельсина. Наиболее эффективной является смесь трет-бутилгидрохинона в количестве 0,04%, лимонной кислоты в количестве 0,004% и эфирного масла укропа в количестве 0,8% к массе концентрата ПНЖК омега-3. Использование данной смеси позволяет установить срок годности концентрата ПНЖК омега-3 не менее 12 мес.

Ключевые слова: рыбный жир, эйкозапентаеновая кислота, докозагексаеновая кислота, омега-3, этиловые эфиры полиненасыщенных жирных кислот, антиокислитель, трет-бутилгидрохинон, эфирное масло.

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы питания являются одной из самых важных проблем на всём протяжении истории развития человека. В последние десятилетия в результате изменения образа жизни и денатурализации питания произошло резкое снижение биологической ценности потребляемой пищи наряду с использованием

рафинированных высококалорийных продуктов, произведённых из некачественного сырья с использованием пищевых добавок (структурообразователей, красителей, консервантов и др.) [Покровский, 2002; Торшин, 2012]. В связи с этим для коррекции питания разрабатываются биологически активные добавки к пище (БАД к пище) и лечебно-профилак-

тические продукты. Водные биологические ресурсы обладают широким спектром биологически активных веществ, среди которых особое место занимают липиды, характеризующиеся высоким содержанием уникальных полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) омега-3, в частности эйкозапентаеновой (ЭПК) и докозагексаеновой (ДГК) [Ржавская, 1976; Беднова, 2014].

На российском рынке представлен широкий спектр БАД к пище на основе рыбных жиров как с нативным (естественным) содержанием ПНЖК омега-3 в виде триглицеридов и фосфолипидов, так и концентратов с суммарным содержанием ЭПК и ДГК от 40% в виде этиловых эфиров (ЭЭ) жирных кислот (ЖК) и реэтерифицированных триглицеридов [Васьковский, 2010]. Применение ДГК и ЭПК в виде ЭЭ ПНЖК омега-3 приводит к устойчивой кишечной адсорбции ЭПК и ДГК, лучшей биодоступности и, следовательно, к более высоким уровням ПНЖК в крови [Wojenski C. M., 1991; Marchioli, 2007; Rupp, 2009; Торшин, 2012].

Во всем мире ведется подбор антиокислителей и синергических смесей. При использовании синергиста эффективность действия антиокислителя значительно возрастает, что позволяет получать высокоэффективные композиции и при этом снижать количество вносимого антиокислителя. Для сохранения природных жиров и масел, как правило, применяются соединения фенольной природы, способные эффективно взаимодействовать со свободными радикалами, ведущими окисление [Эмануэль, 1961; Бурлакова, 1988; Сторожок, 1995].

БАД к пище «Концентрат омега-3» (далее концентрат ЭЭ ПНЖК омега-3), как и другие препараты омега-3, рекомендуется принимать курсами в течение 30 дней, что определяет особую тщательность в подборе ингибиторов окисления, не имеющих отрицательного воздействия на организм человека при длительном применении. Традиционно для стабилизации используется синтетический альфа-токоферол, приём которого может превысить суточную потребность в витамине Е, а также имеются противоречивые данные об увеличении риска возникновения раковых заболеваний у животных и человека при приёме

высоких доз синтетического альфа-токоферола [Никифорова, 2003; Yang, 2012]. Натуральные эфирные масла являются натуральными ароматическими веществами и обладают антирадикальной активностью, в их составе преобладают фенольные и терпеновые соединения [Farag, 1989].

Ранее проведенные исследования влияния антиокислителей ионола и анизола и их смеси с эфирными маслами, смеси натуральных токоферолов на показатели окислительной порчи показали их неэффективность для стабилизации концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3 [Боева, 2004].

Поэтому необходимо дальнейшее изучение влияния синтетических и природных антиокислителей, в том числе эфирных масел растений, для предотвращения окислительной порчи концентрата этиловых эфиров ПНЖК омега-3.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования является концентрат этиловых эфиров ПНЖК омега-3, полученный по разработанной во ВНИРО технологии из жира, выработанного при производстве кормовой рыбной муки на промысле сардины в районе Центрально-Восточной Атлантики. Жир хранился в нерегулируемых условиях в течение 3 мес. Технология получения включает в себя три стадии: переэтерификация рыбного жира с абсолютизированным этиловым спиртом в присутствии катализатора гидроксида калия, комплексообразование этиловых эфиров насыщенных жирных кислот (НЖК) с мочевиной с последующим отделением этиловых эфиров ПНЖК и очистка полуфабриката методом адсорбционной хроматографии без использования органических растворителей [Баскакова, Боева, 2015]. Органолептические показатели определяли по ГОСТ 7631. Полученный концентрат ЭЭ ПНЖК омега-3 был расфасован в баночки из темного стекла по 60 мл. Контрольный образец без антиокислителя и стабилизированные образцы с различными антиокислителями были помещены на хранение при температуре окружающей среды (от 18 °C) и в бытовой холодильник (при температуре 5-8 °C). Ингибирующая активность смесей антиокислителей определялась через месяц, далее каждые три

месяца по характеру изменения кислотного, перекисного (по ГОСТ 7636) и альдегидного (по ФС 42-2772) чисел в течение 15 месяцев.

Жирнокислотный состав определяли на хроматографе «Shimadzu GC-9A» на капиллярной колонке с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 25 м и нанесенной фазой FFAР с использованием пламенно-ионизационного детектора, предварительно очистив на микролонке. Идентификацию компонентов осуществляли по составленной библиотеке стандартов по относительному времени выхода компонентов (основной пик 16:0).

Концентрация синтетических окислителей была выбрана в соответствии с Едиными санитарно-эпидемиологическими нормами, ограничивающими суммарное содержание синтетических антиокислителей, таких как ионол, трет-бутилгидрохинон, галлаты до 400 мг/кг (или 0,04%). В качестве синтетического антиокислителя использовалась смесь трет-бутилгидрохинона в количестве 0,04% с добавлением в качестве синергиста лимонной кислоты в количестве 0,004%. Эфирные масла апельсина, лимона и укропа вносились в количестве 0,8% к массе концентрата ПНЖК омега-3.

Органолептические показатели в конце 15-месячного срока хранения оценивались по суммарной оценке запаха и вкуса. Баллы присуждались следующим образом: 0 — запах и вкус прогорклого жира, 1 — запах и вкус, свойственный ЭЭ ПНЖК, без прогорклости;

2 — запах и вкус, свойственный эфирному маслу или ЭЭ ПНЖК, без прогорклости для образцов без добавления эфирного масла.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный концентрат ЭЭ ПНЖК характеризуется высоким суммарным содержанием ЭПК и ДГК омега-3, имеет светло-жёлтый цвет, обладает запахом, свойственным ЭЭ ПНЖК, показатели окислительной порчи не превышают ПДК, предъявляемые к рыбным жирам Едиными санитарно-эпидемиологическими требованиями (табл. 1).

Образцы, подготовленные в соответствии с таблицей 2, имели органолептические показатели, характерные для используемого сырья и компонентов: имели светло-жёлтый цвет и запах, свойственный рыбным жирам или вводимым эфирным маслам: лимона, апельсина или укропа.

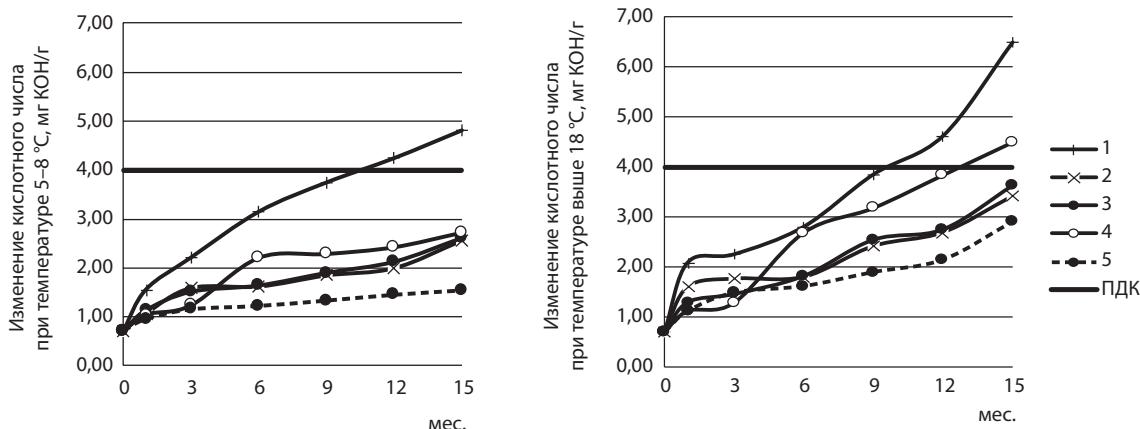
На рис. 1 представлены графики, характеризующие гидролитические изменения, происходящие в процессе хранения. Видно, что при температуре 5–8 °С кислотные числа не превышают ПДК, за исключением контрольного образца; при температуре выше 18 °С накопление идет более интенсивно: кислотное число в контрольном образце, в образце с маслом апельсина превышает уровень ПДК на 62,5 и на 12,5%, соответственно. Наименее интенсивно накопление продуктов гидролиза происходит в образце с добавлением эфирного

Таблица 1. Характеристика концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3

Показатели качества	Концентрат ЭЭ ПНЖК	ПДК
Цвет	светло-жёлтый	светло-жёлтый — жёлтый
Запах, вкус	свойственный ЭЭ ПНЖК, без прогорклости	свойственный ЭЭ ПНЖК, без прогорклости
Кислотное число, мг КОН/г	0,7	4,0
Перекисное число, ммоль О ₂ /кг	1,5	10,0
Альдегидное число, мг, коричного альдегида/100 г	1,2	14,0
Содержание ПНЖК, % суммы жирных кислот	92,76	
Сумма пента- и гексаеновых жирных кислот, % суммы жирных кислот	62,20	
Сумма ЭПК и ДГК, % суммы жирных кислот	57,70	

Таблица 2. Органолептические показатели образцов концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3 в начале хранения

Номер образца	Антиокислитель	Цвет	Запах
1	Контроль	Светло-жёлтый	свойственный ЭЭ ПНЖК, без прогоркости
2	Трет-бутилгидрохинон 0,04% лимонная кислота 0,004%	Светло-жёлтый	свойственный ЭЭ ПНЖК, без прогоркости
3	Трет-бутилгидрохинон 0,04% лимонная кислота 0,004% эфирное масло лимона 0,8%	Светло-жёлтый	лимина
4	Трет-бутилгидрохинон 0,04% лимонная кислота 0,004% эфирное масло апельсина 0,8%	Светло-жёлтый	апельсина
5	Трет-бутилгидрохинон 0,04% лимонная кислота 0,004% эфирное масло укропа 0,8%	Светло-жёлтый	укропа

**Рис. 1.** Гидролитические изменения концентрата ПНЖК омега-3 в процессе хранения.

масла укропа при холодильном хранении: увеличивается в 1,5 раза, что составляет 35% от уровня ПДК.

Накопление первичных продуктов окисления имеет синусоидальный характер. На графиках, представленных на рис. 2, видно, что в контрольном образце резкое увеличение содержания первичных продуктов окисления происходит и при хранении в холодильных, и при нерегулируемых условиях: уже через месяц хранения превышает уровень ПДК в 1,4 и 2 раза соответственно. С антиокислителями при хранении в холодильнике наименее интенсивное изменение происходит в образцах с добавлением эфирных масел лимона и укропа, но при комнатной температуре происходит пре-

вышение уровня ПДК во всех образцах, кроме образца с эфирным маслом укропа.

Накопление вторичных продуктов окисления характеризуется изменением альдегидного числа, ПДК которого устанавливается ФС на медицинский рыбный жир. Как видно из рис. 3, в контрольном образце через 15 мес. при нерегулируемой температуре хранения и в условиях холодильного хранения альдегидное число превышает ПДК в 1,4 и 1,56 раза соответственно. При холодильном хранении в образце с маслом апельсина значение альдегидного числа также превышает уровень ПДК. В остальных образцах накопление вторичных продуктов окисления происходит менее интенсивно.

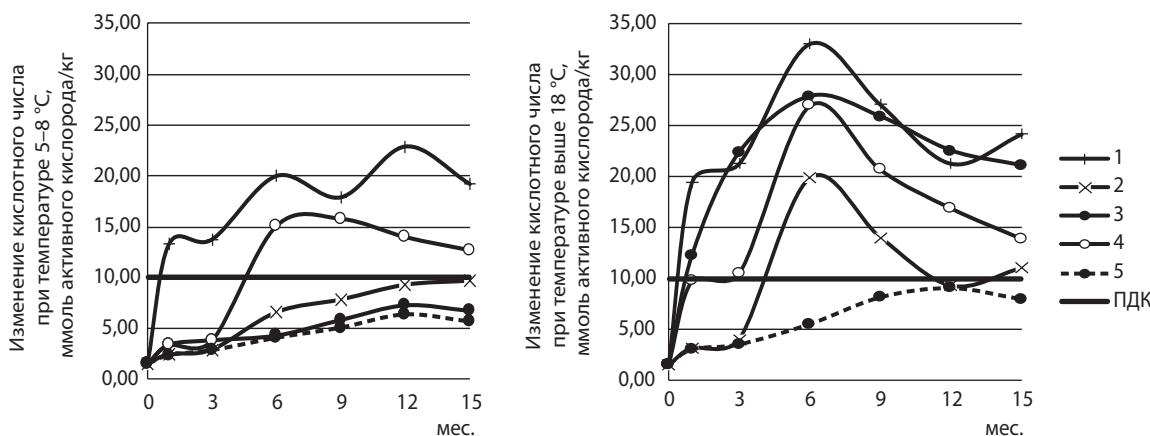


Рис. 2. Изменение содержания первичных продуктов окисления в процессе хранения концентрата ПНЖК омега-3.

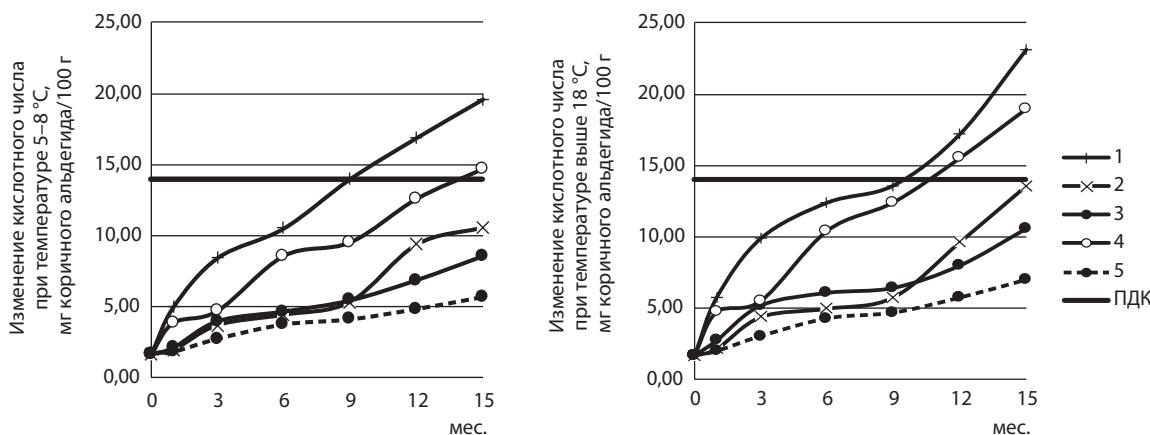


Рис. 3. Изменение содержания вторичных продуктов окисления в процессе хранения концентрата ПНЖК омега-3.

Изучение жирнокислотного состава концентрата ПНЖК омега-3 показало (рис. 4), что в процессе хранения происходит уменьшение содержания ПНЖК и увеличение содержания МНЖК и НЖК, более выраженные изменения происходят при температуре воздуха более 18 °C (в нерегулируемых условиях): в контрольном образце содержание жирных кислот с 5 и 6 двойными связями уменьшается почти в 2 раза. Изменение содержания жирных кислот при обеих температурах хранения не носит столь выраженный характер, вероятно потому, что пента- и гексаеновые жирные кислоты окисляются до ди-, три- и тетраеновых жирных кислот, а те в свою очередь до МНЖК и НЖК, накопление которых особенно заметно в конт-

ольных образцах в конце 15-месячного срока хранения. В образцах с маслом укропа происходит наименьшее снижение содержания пента- и гексаеновых кислот, что коррелируется с накоплением первичных и вторичных продуктов окисления липидов в процессе хранения.

Результаты оценки органолептических показателей (запаха и вкуса) в конце 15-месячного хранения представлены на рис. 5. Контрольный образец получил минимальную оценку, что подтверждает взаимосвязь вкусо-ароматических характеристик и процессов окислительной порчи, происходящих во время хранения ЭЭ ПНЖК омега-3. Все образцы, за исключением образца 5, содержащего масло укропа, хранившиеся при температуре окружающего

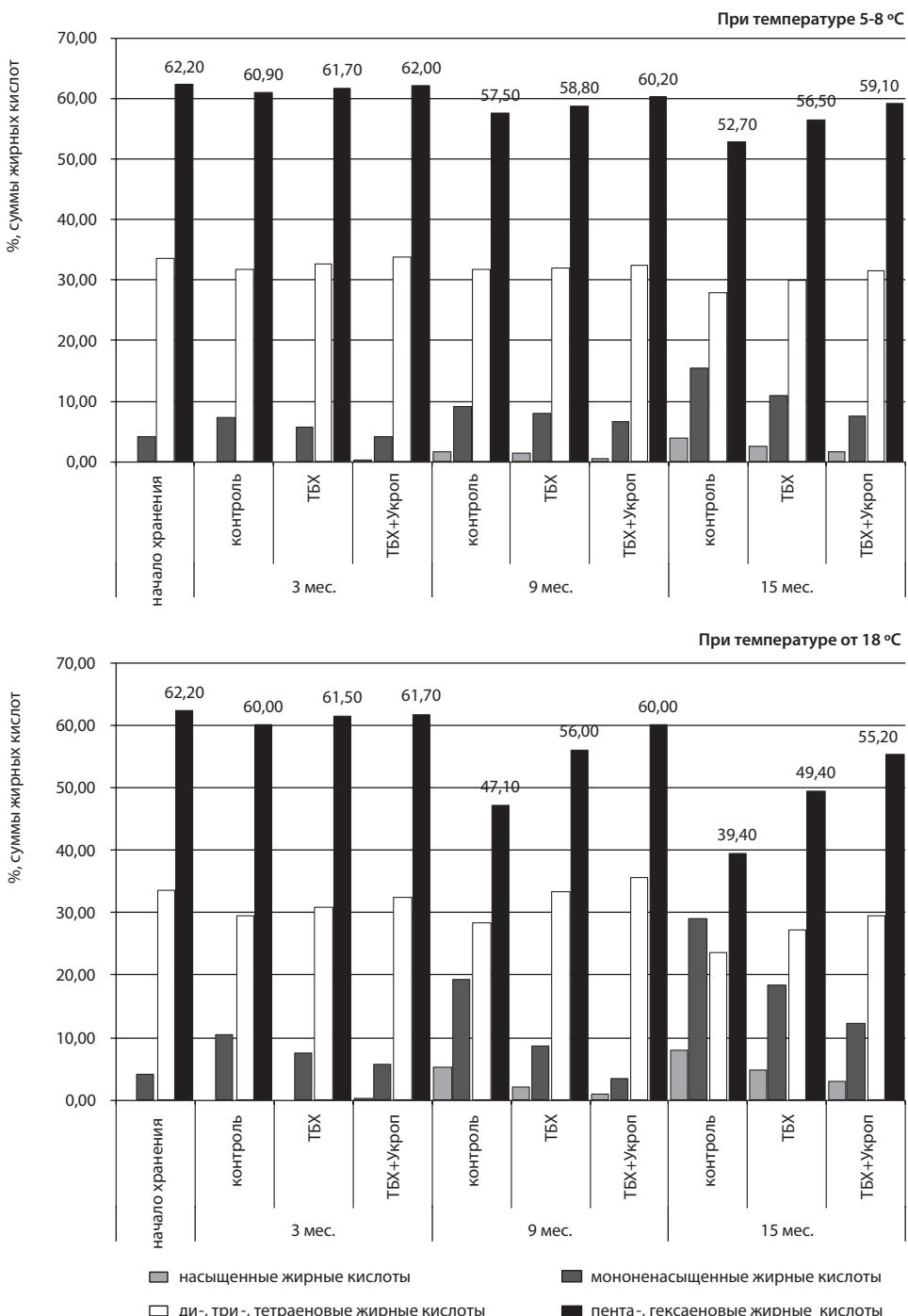


Рис. 4. Изменение жирнокислотного состава концентрата ПНЖК омега-3

воздуха, приобрели выраженный запах окисленного рыбного жира.

Наилучшим из образцов является образец с добавлением эфирного масла укропа при обеих температурах хранения. Эфирное масло апельсина не имеет выраженного антиокси-

дантного и вкусоароматического эффекта на концентрат ЭЭ ПНЖК омега-3, тогда как эфирное масло лимона может быть использовано для стабилизации в смеси с трет-бутилгидроиноном.

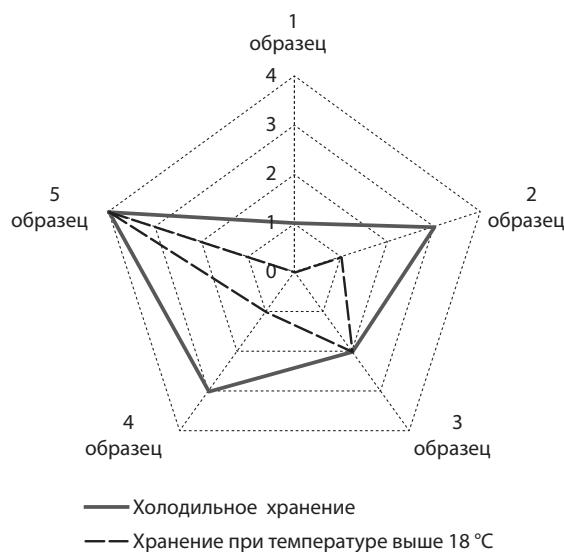


Рис. 5. Органолептическая оценка концентрата ЭЭ ПНЖК омега-3 в конце 15-месячного срока хранения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование показало, что эфирные масла лимона и укропа могут быть использованы в качестве антиоксидантов, а также для улучшения и маскировки вкусовых характеристик концентрата ПНЖК омега-3, который в процессе хранения без антиокислителя приобретает специфический запах и вкус окисленных этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот.

Наиболее эффективным антиокислителем для концентрата ПНЖК омега-3 является смесь трет-бутилгидрохинона (в количестве 0,04%) и аскорбиновой кислоты (в количестве 0,004%) с добавлением эфирного масла укропа (в количестве 0,8%). Хранение концентрата ПНЖК омега-3 следует осуществлять при температуре 5–8 °С не более 12 месяцев. Введение эфирного масла укропа позволяет повысить эффективность стабилизации ЭЭ ПНЖК и соответственно снизить токсичность и сохранить биологическую ценность.

Результаты исследования имеют социальную значимость, которая заключается в расширении существующего ассортимента БАД к пище на основе рыбных жиров с содержанием ПНЖК омега-3 не менее 55%, качество которой соответствует санитарно-эпидемиологическим требованиям к рыбным жирам, и действие её направлено на повышение тера-

певтического эффекта при лечении и профилактике заболеваний сердечно-сосудистой системы и нарушений иммунитета.

ЛИТЕРАТУРА

- Баскакова Ю.А., Боева Н.П. 2015. Разработка технологии биологически активной добавки к пище «Концентрат омега-3» // Рыбное хозяйство. № 5. С. 96–101.
- Беседнова Н.Н. 2014. Морские гидробионты — потенциальные источники лекарств // Здоровье. Медицинская экология. Наука. № 3 (57). С. 4–10.
- Боева Н.П., Сидоров Н.Н., Белоцерковец В.М., Шатилова Ю.А. 2004. Использование эфирных масел для стабилизации концентрата ПНЖК // Труды ВНИРО. Т. 143. С. 115–117.
- Бурлакова Е.Б., Сторожок Н.М., Храпова Н.Г. 1988. О взаимосвязи активности антиоксидантов и окисляемости субстратов в липидах природного происхождения // Биофизика. Т. 33. Вып. 6. С. 181–185.
- Васьковский Е.В., Горбач Т.А., Есипов А.В., Светашев В.И., Яцкова М.А. 2010. Препараты омега-3 жирных кислот и их применение в медицине // Тихоокеанский медицинский журнал. № 2. С. 16–20.
- Никифорова Н.В., Берман А.Е. 2003. Антиоксиданты в злокачественных опухолях человека и экспериментальных животных // Биомедицинская химия. 2003. Т. 49 (3). С. 250–262.

- Покровский В. И.* 2002. Политика здорового питания. Федеральные и региональный уровни. Новосибирск: Сибирское университетское изд-во. 339 с.
- Ржавская Ф. М.* 1976. Жиры рыб и морских млекопитающих. М.: Пищевая промышленность. 470 с.
- Сторожок Н. М., Храпова Н. Г., Бурлакова Е. Б.* 1995. Исследование межмолекулярных взаимодействий компонентов природных липидов в процессе окисления // Химическая кинетика. Т. 14. № 11. С. 29–46.
- Торшин И. Ю., Громова О. А.* 2012. Экспертный анализ данных в молекулярной фармакологии. М.: МЦНМО. 747 с.
- Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н.* 1961. Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат. 360 с.
- Farag R. S., Badei A., Hewedi F. M., Elbaroty G. S. A.* 1989. Antioxidant activity of some spice essential oils on linoleic acid oxidation in aqueous media // J. Am. Oil Chem. Soc. V. 66. P. 792–799.
- Marchioli R, Marfisi RM, Borrelli G, Chieffo C, Franzosi MG, Levantesi G, Maggioni AP, Nicolosi GL, Scarano M, Silletta MG, Schweiger C, Tavazzi L, Tognoni G.* 2007. Efficacy of n-3 polyunsaturated fatty acids according to clinical characteristics of patients with recent myocardial infarction: insights from the GISSI-Prevenzione trial // J Cardiovasc Med (Hagerstown). P. 34–37.
- Rupp H.* 2009. Omacor (prescription omega-3-acid ethyl esters 90): From severerhythm disorders to hyper triglyceridemia // Adv Ther. 26 (7). 90 p.
- Wojenski C. M., Silver M. J., Wallker J.* Eicosapentaenoic acid ethyl- ester as an antithrombotic agent- Comparison to an extract of fish oil // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1081. № 1. P. 33–38.
- Yang C. S., Suh N., Kong A. N.* 2012. Does Vitamin E Prevent or Promote Cancer? // Cancer Prev Res. № 5. P. 701–706.
- REFERENSCES**
- Baskakova Yu. A., Boeva N. P.* 2015. Razrabotka tekhnologii biologicheski aktivnoj dobavki k pishche «Kontsentrat omega 3» [Develoment of «Omega-3 concentrate» dietary supplement] // Rybnoe khozyajstvo. № 5. С. 96–101.
- Besednova N. N.* 2014. Morskie gidrobionty — potentsial'nye istochniki lekarstv [Sea hydrobionts — potential sources of drugs] // Zdorov'e. Meditsinskaya ekhologiya. Nauka. № 3 (57). S. 4–10.
- Boeva N. P., Sidorov N. N., Belotserkovets V. M., Syatilova Yu. A.* 2004. Ispol'zovanie ehfirnykh masel dlya stabilizatsii kontsentrata PNZHК [Application of essential oils for stabilization of concentrate of fatty acids] // Prikladnaya biokhimiya i tekhnologiya gidrobiontov: Trudy VNIRO. Т. 143. S. 115–117.
- Burlakova E. B., Storozhok N. M., Khrapova N. G.* 1988. O vzaimosvyazi aktivnosti antioksidantov i okislyaemosti substratov v lipidakh prirodного proiskhozhdeniya [On the relationship between the activity of antioxidants and the oxidability of substrates in naturally occurring lipids] // Biofizika. Т. 33. Вып. 6. S. 181–185.
- Vas'kovskij E. V., Gorbach T. A., Esipov A. V., Svetashev V. I., Yatskova M. A.* 2010. Preparaty omega-3 zhirnykh kislot i ikh primenie v meditsine [Preparations of omega-3 fatty acids and their medical application] // Tikhookeanskij meditsinskij zhurnal. № 2. S. 16–20.
- Nikiforova N. V., Berman A. E.* 2003. Antioksidanty v zlokachestvennykh opukholyakh cheloveka i eksperimental'nykh zhivotnykh [Antioxidants in malignant human and experimental tumors] // Biomeditsinskaya khimiya. 2003. Т. 49 (3). S. 250–262.
- Pokrovskij V. I., Romanenko G. A., Knyazhev V. A.* 2002. Politika zdorovogo pitaniya. Federal'nye i regional'nyj urovni. [Healthy eating policy. Federal and regional levels.] Novosibirsk: Sibirskoe universitetskoe izd-vo. 339 s.
- Rzhavskaya F. M.* 1976. Zhiry ryb i morskikh mlekopitayushchikh [Fish oils and marine mammals oils]. М.: Pishchevaya promyshlennost'. 470 s.
- Storozhok N. M., Khrapova N. G., Burlakova E. B.* 1995. Issledovanie mezhmolekulyarnykh vzaimodejstvij komponentov prirodnnykh lipidov v protsesse okisleniya [Investigation of intermolecular interactions of natural lipid components in the oxidation process]// Khimicheskaya kinetika. Т. 14. № 11. S. 29–46.
- Torshin I. YU., Gromova O. A.* 2012. Ehkspertnyj analiz dannykh v molekulyarnoj farmakologii [Expert data analysis in molecular pharmacology]. М.: MTSNMO. 747 s.
- Ehmanuehl' N. M., Lyaskovskaya Yu. N.* 1961. Tormozhenie protsessov okisleniya zhirov [The inhibition of fat oxidation]. М.: Pishchepromizdat. 360 s.

Поступила в редакцию 07.02.2017 г.
Принята после рецензии 06.03.2017 г.

The study of antioxidants and essential oil effect on the quality of dietary supplement «Concentrate omega-3»

Y.A. Baskakova, N.P. Boeva

Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography (FSBSI «VNIRO»), Moscow

A concentrated formulation of omega-3 polyunsaturated fatty acids is important for the prevention and treatment of cardiovascular diseases. «Concentrate omega-3» is a highly purified dietary supplement with high concentration of eicosapentaenoic and docosahexaenoic acids. «Concentrate omega-3» was produced from fish oil. It is susceptible to rapid oxidative deterioration. Ionol and natural alfa-tocopherol at an allowed concentration of 0.04% do not keep the product for a long time. The organoleptic and quality indicators of «Concentrate omega-3» with tert-butylhydroquinone and citric acid with addition of essential oils (lemon, orange and fennel oils) during storage were studied. Changes of acid value, peroxide value, aldehyde value and fatty acid composition of «Concentrate omega-3» during storage were studied. It was found out that the products of oxidative deterioration were accumulated during storage. The worst indicators were determined for sample without antioxidants and with addition of orange oil. The best indicators were determined for sample with addition of fennel oil. The study of fatty acid composition showed that oxidative deterioration was accompanied with the decrease of polyunsaturated fatty acids content and increase of saturated fatty acids content. We recommend to add tert-butylhydroquinone (0.04%) and citric acid (0.004%) and essential fennel oil (0.8%) to «Concentrate omega-3». The safe storage time for the product is 12 months. Storage is carried out in the refrigerator.

Key words: concentrate, polyunsaturated fatty acids, ethyl ether, antioxidant, essential oil, tert-butylhydroquinone, fish oil.