

ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ  
СТОЙКОСТИ ПИЩЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

М. И. ВСЯКИХ, Л. А. ГУРОВА (МОСКВА)

Удлинение сроков хранения пищевых концентратов при сохранении в них высоких вкусовых качеств и биологической полноценности является одной из главных задач пищевых концентратной промышленности. В известной степени пищевые концентраты являются продуктом специального назначения, поэтому актуальность проблемы весьма очевидна.

При хранении в пищевых концентратах проходят химические процессы, приводящие к ухудшению органолептических показателей и снижению пищевой ценности продукта. Эти изменения касаются, главным образом, жировой части концентратов и являются результатом окислительной порчи жира (составляющего до 15%).

Свойство и качество жира, используемого в концентратах, в основном, определяют сроки их хранения.

В течение ряда лет во Всесоюзном научно-исследовательском институте консервной и овощесушильной промышленности проводится работа по изысканию возможности удлинения сроков хранения пищевых концентратов.

Одним из путей решения этой проблемы может быть введение в жир этих продуктов антиокислителей.

Стабилизацию жиров с помощью антиокислителей на основе представлений о ценном характере реакций самоокисления в настоящее время рассматривают, как результат обрыва цепи за счет взаимодействия антиокислителей со свободными радикалами, ведущими окислительные цепи.

Практическое применение для торможения окислительных процессов в жирах и жиросодержащих продуктах получили антиокислители фенольной природы такие как бутилокситолуол, бутилоксианизол, нордигидрогваяротовая кислота, додецилгаллат и др., легко отда-

ющие атом водорода от фенольного гидроксила (с момента отрыва атома водорода начинается окисление фенола, т. е. его участие в процессе ингибирования).

Санитарным законодательством СССР допускается введение в пищевые жиры бутилокситолуола, бутилоксианизола и додецилгаллата в количестве от 0,01 до 0,02% к весу жира.

В экспериментальной работе по подбору антиокислителей для стабилизации пищевых концентратов нами испытывались: бутилокситолуол (БОТ), бутилоксианизол (БОА) и их смеси, додецилгаллат (ДГ) и нордигидроаюретовая кислота (НДГК).

Активность избранных антиокислителей в кондитерском жире, применяемом при производстве пищевых концентратов, проверялась ускоренным кинетическим методом.

Полученные экспериментальные данные показали, что бутилокситолуол и бутилоксианизол в 1,5 раза, нордигидроаюретовая кислота в 2 раза, а додецилгаллат в 3 раза замедляют окисление кондитерского жира.

Исследования по стабилизации пищевых концентратов вышеупомянутыми антиокислителями проводились на концентратах овощных и крупяных (первых и вторых блюд). Был принят следующий способ внесения антиокислителя в пищевые концентраты: точно отвешенное количество измельченного антиокислителя вносили при тщательном перемешивании в определенное количество подогретого до 50—60° кондитерского жира, который затем дозировался по весу в концентратную смесь.

Опытные партии концентратов с антиокислителями были заложены на длительное хранение в различных условиях: склад с нерегулируемой температурой и относительной влажностью воздуха, холодильная камера с температурой 0° и термостат с температурой 32—34°.

Для изучения изменений, происходящих в пищевых концентратах (в основном, в их жировой части) в процессе хранения и изучения влияния антиокислителей на сохраняемость концентратов, их исследовали перед закладкой и периодически в процессе хранения по следующим показателям: органолептическая оценка готового блюда, влажность концентрата, кислотное и перекисное число жира, извлеченного из концентрата, степень порчи жира по реакции с тиобарбитуровой кислотой, общее количество карбонильных соединений, оптическая плотность гексановых растворов жира в ультрафиолетовой части спектра (т. е. диеновые и триеновые соединения), количество антиокислителей методом ультрафиолетовой спектрофотометрии.

Проведенные исследования показали, что введение в пищевые концентраты антиокислителей замедляет окислительные процессы, защищает жиры, содержащиеся в пищевых концентратах от порчи на 2 месяца. Это подтверждается следующими экспериментальными данными:

Было определено перекисное число жира с целью установить степень изменений, происшедших вследствие окисления жиров.

Из рис. 1 и 2 следует, что жир, стабилизированный бутилокситолуолом, в течение 15 месяцев складирования (в случае концентрата

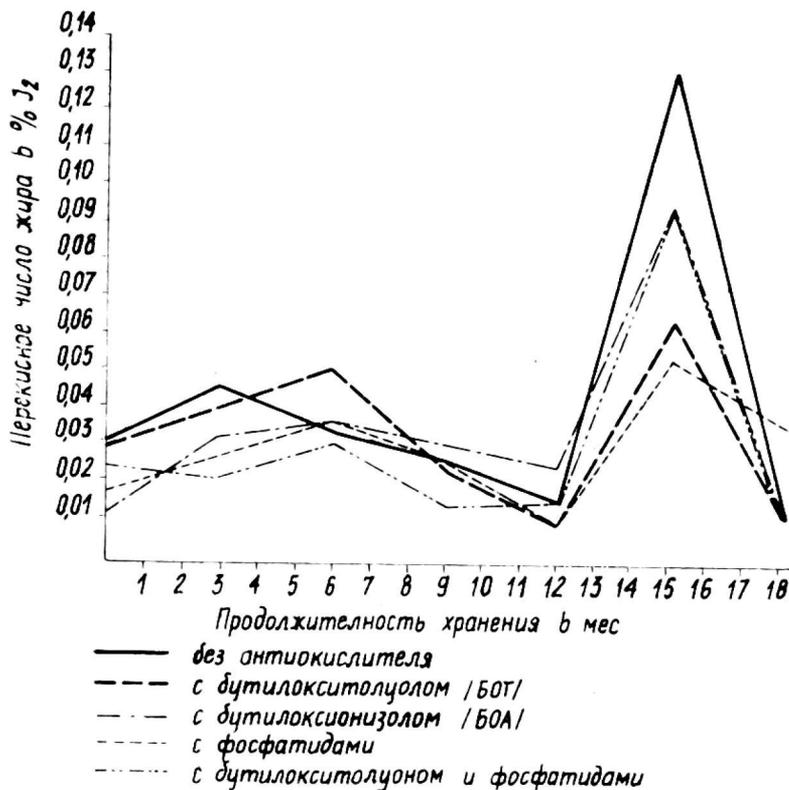


Рис. 1. Изменение перекисного числа жира концентрата „Борщ“ в зависимости от вида антиокислителя при хранении на складе в вискотеновой пленке

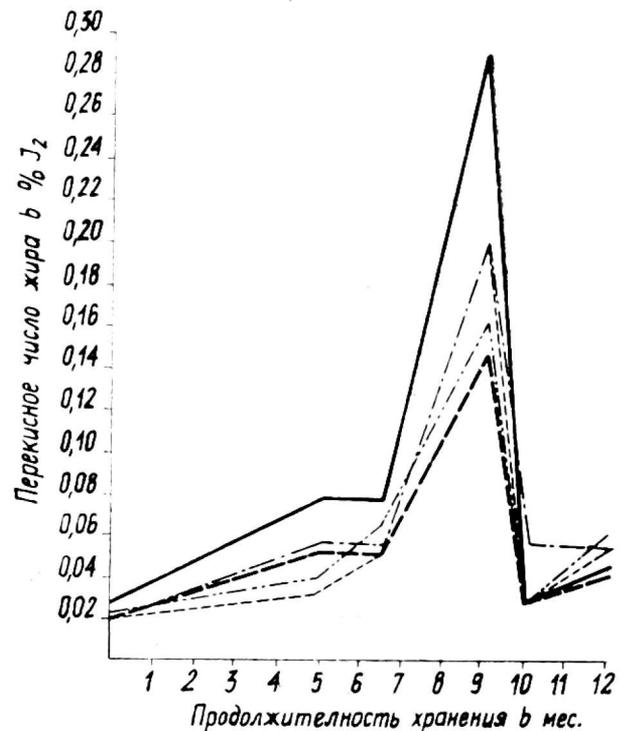


Рис. 2. Изменение перекисного числа жира концентрата „Каша овсяная“ в зависимости от вида антиокислителя при хранении на складе в стандартной упаковке

„Борщ“) и 9 месяцев складирования (в случае концентрата „Овсяная каша“) окислялся в два раза медленнее, чем жир в контрольных образцах (без добавления антиокислителя).

На рис. 3 хорошо видно, что добавка додецилгаллата к жиру, содержащемуся в концентрате „Овсяная каша“, значительно увеличивает индукционный период.

На рис. 4 показаны изменения органолептических свойств супа, приготовленного из концентрата „Борщ“, в зависимости от добавки антиокислителя. Наблюдается зависимость между органолептической оценкой степени порчи жиров вследствие окисления и содержанием перекисей в этих жирах.

В связи с тем, что антиокислители могут и должны применяться для стабилизации пищевых концентратов, большое внимание уделяется разработке методов определения антиокислителей, ибо их содержание в жирах очень невелико, а дозирование, из-за их токсичности, должно производиться очень точно, аналитические методы должны быть также очень точные, чувствительные и дающие повторяющиеся результаты.

В связи с тем, что все антиокислители фенольного типа имеют характерные показатели поглощения ультрафиолетовых лучей, ме-

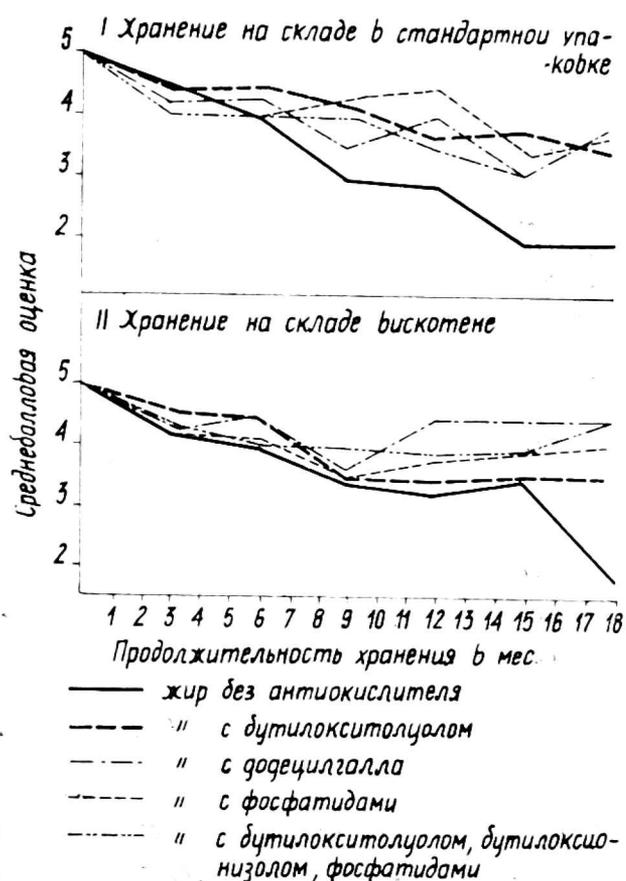


Рис. 4. Изменение органолептических свойств готовых блюд концентрата „Борщ” в брикетированном виде в зависимости от внесения антиокислителей и упаковки

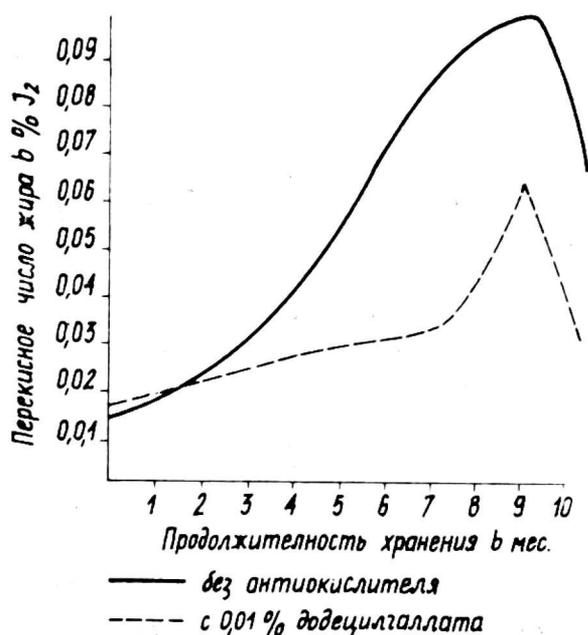


Рис. 3. Изменение перекисных чисел жира образцов концентратов „Каша овсяная”

тод спектрального анализа хорошо применим для определения небольшого количества этих соединений. Довольно высокие коэффициенты поглощения обеспечивают требуемую чувствительность метода.

Количественное определение додецилгаллата в наших исследованиях осуществлялось по методу Вольфа. Этот метод основан на экстракции антиокислителя водным раствором этилового спирта (72%) из раствора жира в гексане с последующим анализом спектра в ультрафиолетовых лучах водно-спиртового экстракта. Для исследования использовались жиры, стабилизированные додецилгаллатом.

Предварительно было проведено исследование поглощения ультрафиолетовых лучей для препарата чистого додецилгаллата, который позднее был использован для стабилизации жиров (рис. 5).

Значения коэффициентов поглощения чистого додецилгаллата по данным различных исследователей, приведены ниже.

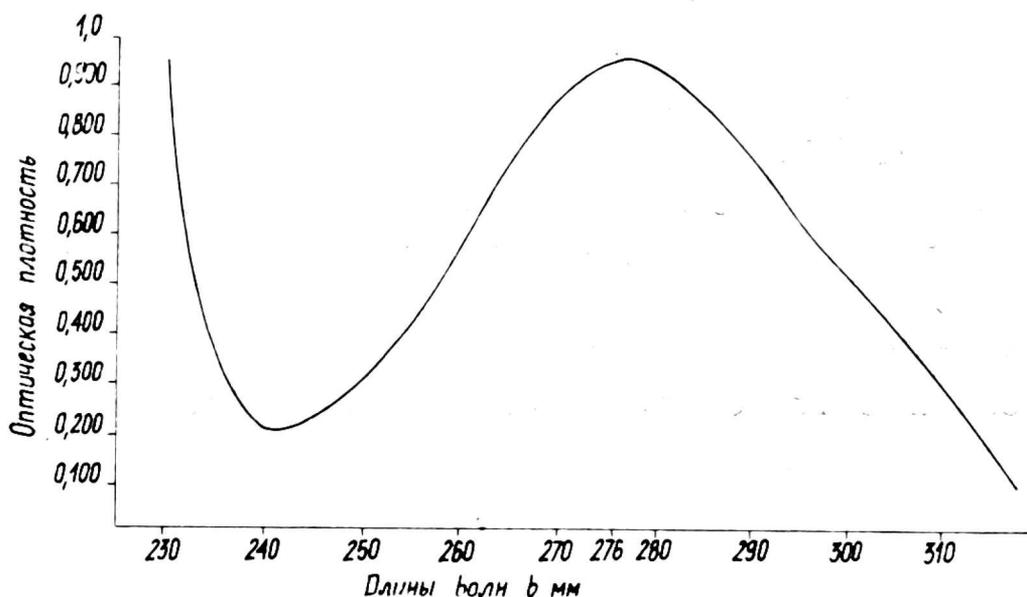


Рис. 5. Уф спектр поглощения додецилгаллата

Опытным путем установили оптимальную величину навески жира содержащего додецилгаллат 1—10 г в зависимости от продолжительности хранения. Такой подбор навески объясняется тем, что вследствие процессов окислительной порчи, проходящих в пищевых кон-

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты:	ВНИИКОП:	ВНИИЖ:	ВОЛЬФ *)
$\lambda$ max	276	276	274
K max	333	330	319
$\lambda$ min	240	—	242
K min	65,6	—	54

центрах, оптическая плотность фона значительно возрастает в процессе хранения.

Навеску жира растворяли в 25—50 мл предварительно подогретого до 45—50° оптически чистого гексана и экстрагировали 4 раза 25 мл подогретого до 45—50° 72%-ного раствора этилового спирта. Спиртовые фракции соединяли, фильтровали в мерную колбу и доводили общий объем 72% спиртом до 100 мл. На спектрофотометре Сф-4 при длине волны  $\lambda = 276$  НМ измеряли оптическую плотность экстракта по отношению к 72%-ному раствору этилового спирта. При

определении количества додецилгаллата в жире предварительно определяли оптическую плотность, т. е. оптическую плотность спиртовых экстрактов жира, не содержащих антиокислитель.

Количество додецилгаллата в ‰ вычисляли по формуле:

$$ДГ = \frac{(D_{276} - D_{\phi})}{K_{276} \cdot \alpha \cdot p} \nu \quad \text{где}$$

$D_{276}$  — оптическая плотность анализируемого раствора при  $\lambda = 276$  нм

$D_{\phi}$  — оптическая плотность фона при  $\lambda = 276$  нм

$K_{276}$  — коэффициент поглощения додецилгаллата при  $\lambda = 276$  нм

$\alpha$  — толщина слоя раствора, см;

$p$  — взятая навеска жира, г;

$\nu$  — общий объем спиртового экстракта, мл.

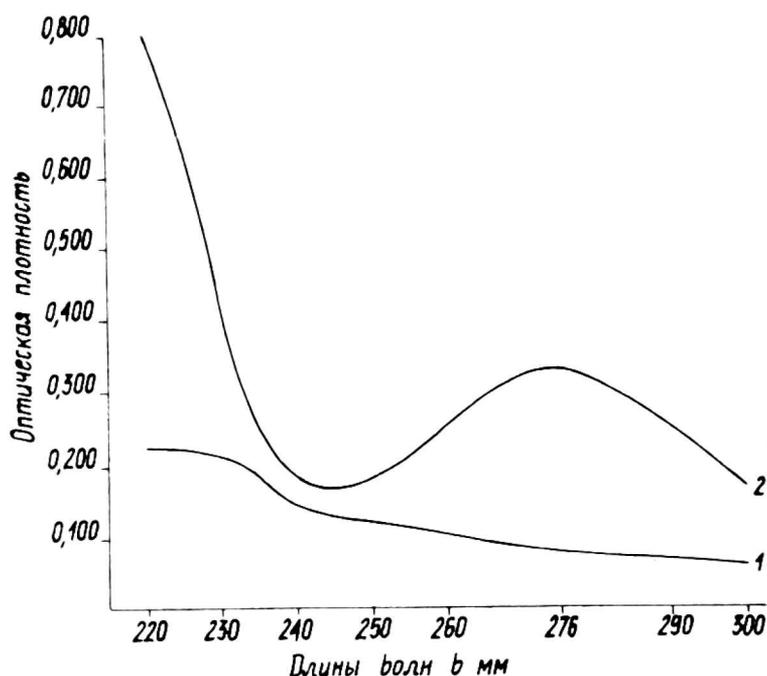


Рис. 6. УФ спектр спиртовых вытяжек из гексановых растворов гидрожира 1. без антиокислителя 2. с 0,01% додецилгаллата

На рис. 6 представлен УФ — спектр спиртовых вытяжек из гексановых растворов чистого кондитерского жира без антиокислителя (ФОН) и жира, ингибированного 0,01‰ додецилгаллата.

Представяя полученные данные в вышеприведенную формулу, определили:

$$ДГ = \frac{(0,357 - 0,056) \cdot 100}{333 \cdot 10} = 0,009\%$$

Значит, извлечено 90‰ антиокислителя (от исходного количества). После 6 месяцев хранения чистого жира, ингибированного додецилгаллатом (рис. 7) в термостате при температуре 32—34° количество додецилгаллата в жире составляло всего лишь

$$\frac{(0,205 - 0,164) \cdot 100}{333 \cdot 5} = 0,0025\%$$

(т. е. 25% от исходного внесенного количества).

При определении количества додецилгаллата в свежееизготовленном на ингибированном жире концентрате было определено также, как и в чистом ингибированном жире

$$\text{ДГ} = \frac{(0,490 - 0,325) \cdot 100}{333 \cdot 5} = 0,009\%$$

(при этом перекисное число жира, извлеченного из концентрата, составляло 0,017% йода).

После 1,5 месяцев хранения образцов „Каши овсяной” в термостате количество додецилгаллата в них составляло:

$$\text{ДГ} = \frac{(0,190 - 0,172) \cdot 100}{333 \cdot 1} = 0,0054\%$$

что составило 54% от внесенного количества.

Определение количества додецилгаллата в образцах концентрата после 4,5 месяцев хранения в термостате, где при повышенной тем-

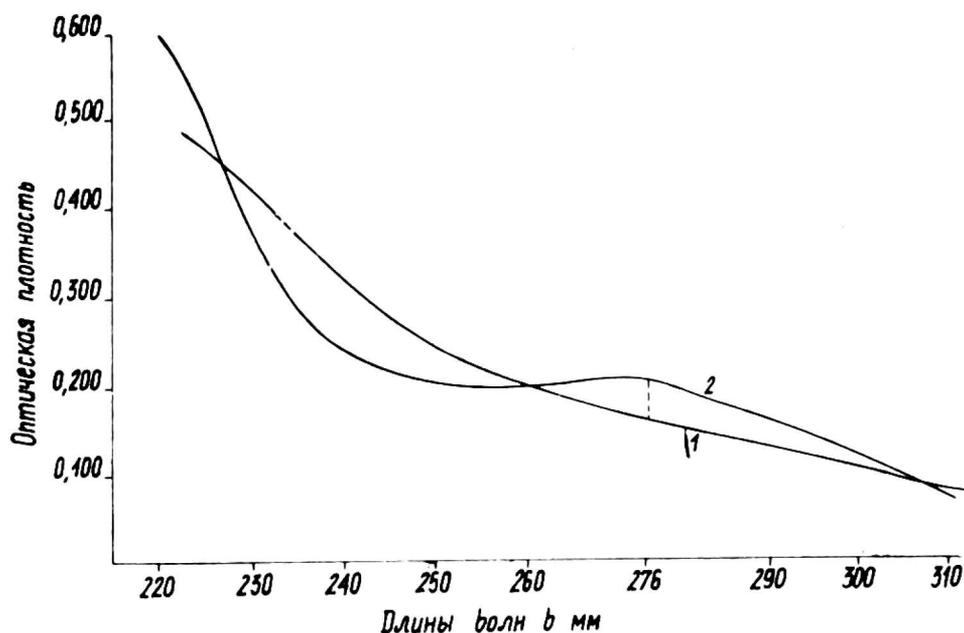


Рис. 7. Уф спектр спиртовых вытяжек из гексоновых растворов гидрожира после 6-месяцев хранения в термостате 1. без антиокислителя 2. с 0,01% додецилгаллата

пературе ускоряются химические процессы, показало полное отсутствие антиокислителя в концентратах. Это можно считать результатом окисления самого додецилгаллата с потерей его характерной фенольной группы и утратой связанной с ней антиокислительной активности. При этом скорость окисления жира возрастает. Вели-

чина перекисного числа жира достигает 0,35% йода, что коррелирует с органолептической оценкой порчи жира.

На рис. 8 видно отсутствие характерной для додецилгаллата абсорбционной способности при 276 нм.

Затем с помощью вышеописанного спектрофотометрического метода определяли количество додецилгаллата в образцах концентрата,

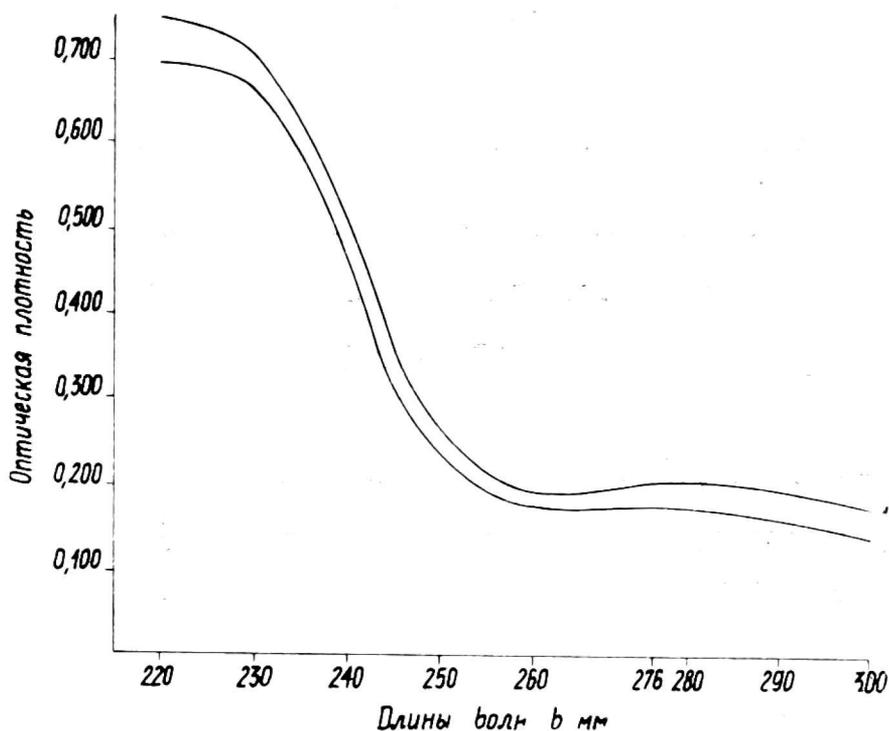


Рис. 8. Уф спектр спиртовых вытяжек гексоновых растворов жира, извлеченного из концентратов ингибированных (1) и ингибированных додецилгаллатом (2) после 4,5 месяцев хранения в термостате

хранившихся на складе в различной упаковке. Интересно было проследить уменьшение количества додецилгаллата по мере его окисления в зависимости от упаковки концентрата: стандартной и трехслойной финской фольге (практически паровлаго- и газо непроницаемой).

После 7 месяцев хранения на складе с нерегулируемой температурой в образцах концентратов в стандартной упаковке было определено:

$$ДГ = \frac{(0,185 - 0,162) \cdot 100}{333 \cdot 1} = 0,0069\%$$

додецилгаллата, а в образцах в трехслойной упаковке содержалось:

$$ДГ = \frac{(0,151 - 0,123) \cdot 100}{333 \cdot 1} = 0,0084\%$$

После 9 месяцев хранения образцов на складе в трехслойной упаковке количество додецилгаллата в них составляло:

$$ДГ = \frac{(0,200 - 0,183) \cdot 100}{333 \cdot 1} = 0,0051\%$$

В процессе опытного хранения образцы с додецилгаллатом в трехслойной упаковке сохранили более высокие органолептические качества, чем образцы в стандартной упаковке.

Таким образом, при исследовании образцов концентрата „Каша овсяная” ингибированных додецилгаллатом в процессе хранения в различных условиях наблюдалось уменьшение количества антиокислителя по мере того, как додецилгаллат вступал в реакцию со свободными радикалами, ведущими цепь окисления.

Т а б л и ц а 2

Продолжительность хранения концентрата (в трехслойной упаковке)	Перекисное число жира в % йода	Количество антиокислителя в % к весу жира
Перед закладкой на хранение	0,017	0,009%
После 7 месяцев хранения на складе	0,045	0,0085%
После 9 месяцев хранения на складе	0,062	0,0051%
После 10,5 месяцев хранения на складе	0,10	0

Проведенные исследования показали, что разрушение додецилгаллата в образцах в условиях хранения на складе с нерегулируемой температурой протекает в две ступени: начальный слабый распад — примерно до 9 месяцев хранения (одновременно происходит накопление перекисей с небольшим индукционным периодом и последующее быстрое уменьшение концентрации додецилгаллата, которому соответствует значительное нарастание количества гидроперекисей, что видно из таблицы 2 и рис. 9.

Проведенные исследования показали, что проблема повышения стойкости пищевых концентратов для специальных целей в хранении может быть решена с помощью синтетических антиокислителей, введение и содержание которых должно контролироваться с помощью достаточно точного метода УФ-спектрофотометрии.

При этом необходимо отметить, что продукт в паро-газо- и влаго- непроницаемой упаковке окисляется меньше, чем в стандартной упаковке. Даже через 9 месяцев хранения в нем содержится еще 51% додецилгаллата, а количество перекисей не велико.

При повышенной температуре (термостат 32—34°) скорость окисления жира продукта повышается, резко возрастает перекисное число жира и увеличивается скорость разрушения додецилгаллата.

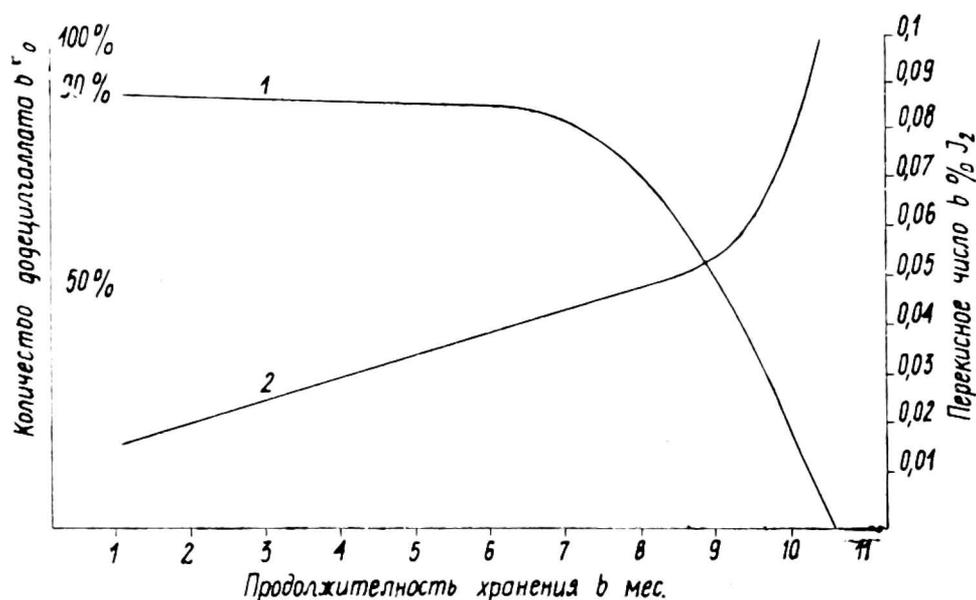


Рис. 9. Скорость разрушения додецилгаллата (1) и нарастание перекисей (2) в жире концентрата „Каша овсяная” в течение опытного хранения

Соотношение величин перекисных чисел жира образцов концентрата „Каша овсяная” и концентрации додецилгаллата в них (исходная концентрация додецилгаллата — 0,01% к весу жира).

### Streszczenie

## ZASTOSOWANIE PRZECIWUTLENIACZY DO ZWIĘKSZENIA TRWAŁOŚCI PRZECHOWYWANYCH KONCENTRATÓW SPOŻYWCZYCH

M. I. WSJAKICH, L. A. GUROWA (MOSKWA)

Problem trwałości koncentratów spożywczych jest bardzo aktualny. Trudność w przedłużeniu dopuszczalnego okresu składowania stanowi podatność tłuszczów na autoutlenienie. Proces ten może być zahamowany przez dodatek przeciwutleniaczy. Omówiono formy zastosowania czterech ustawowo dopuszczonych w Związku Radzieckim przeciwutleniaczy (butylo-oksytoluen, butylo-oksyanizol, gallusan dodecyłu, kwas nor-dihydro-gwajakolowy) oraz przedstawiono metodę analizy za pomocą spektrofotometrii w ultrafiolecie.

## Résumé

L'EMPLOI D'ANTI-OXYGÈNES POUR L'ACCROISSEMENT  
DE LA STABILITÉ DES CONCENTRÉS ALIMENTAIRES  
À LA CONSERVATION

M. I. WSIAKIKH, D. A. GOUROWA (MOSCOU)

Le problème de la durée de conservation des concentrés alimentaires est un problème d'actualité. Le principal obstacle à leur conservation pendant une certaine durée étant l'autooxydation des lipides entrant dans leur composition, il est possible de freiner celle-ci par l'incorporation au produit à conserver d'antioxygènes. Les modalités d'emploi de 4 antioxygènes dont l'emploi est légal en URSS (butyl oxytuluol, butyl oxyanisol, dodecylgallate, acide nordihydroguaiarétique) sont étudiées et une méthode de dosage par spectrophotométrie dans l'ultra-violet est décrite.

## Summary

THE USE OF ANTI-OXIDANTS IN ORDER TO INCREASE  
THE KEEPING STABILITY OF FOOD CONCENTRATES

M. I. WSIAKIKH, D. A. GOUROWA (MOSCOW)

The shelf life of food concentrates is by no means an easy problem. The main problem connected with their storage being the auto-oxidation of their lipid components, it is possible to slow down its development by incorporating antioxidants in the product to be stored. The modalities of the application of four antioxidants, the use of which is legal in the USSR (butyl-oxytoluol butyl-oxyanisol, dodecyl-gallate and nordihydro-guaiaretic acid) have been studied and a method for their determination by ultra-violet spectrometry described.

## Zusammenfassung

ANWENDUNG VON ANTIOXYDANTIEN ZUR VERBESSERUNG  
DER LAGERFÄHIGKEIT VON LEBENSMITTELKONZENTRATEN

M. I. WSIAKIH, D. A. GOUROVA (MOSKAU)

Die Fragen der Lagerungsdauer konzentrierter Lebensmittel sind von grosser Aktualität. Die wesentliche Schwierigkeit besteht dabei in der Autooxydation der Fette. Diese kann durch Zufügung von Antioxydantien gehemmt werden. Die An-

wendungsformen von vier in der UdSSR gesetzlich zugelassenen Antioxydantien (Butyl-Oxytoluol, Butyl-Oxyanizol, Dodezylgallat, Nor-Dihydro-Guajakolsäure) sind besprochen worden. Eine Analysenmethode mittels Spektrophotometrie in UV-Licht wurde angeführt.

### Резюме

## ПРИМЕНЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПИЩЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ХРАНЕНИИ

М. И. ВСЯКИХ, Л. А. ГУРОВА (МОСКВА)

Удлинение срока хранения пищевых концентратов является весьма актуальным вопросом. Так как главным препятствием к их длительному хранению является порча жиров, входящих в их состав, торможение этой порчи путем введения в продукт антиокислителей позволит значительно увеличить срок хранения. Рассматриваются способы применения четырех антиокислителей, употребление которых разрешено законом СССР (бутилокситолулола, бутилоксианизола, додецилгаллата нордигидрогваяретовой кислоты), и описывается способ их определения методом спектрофотометрии в ультрафиолетовых лучах.