

УДК 664: 579 (075.8)

«МУКА РАСТИТЕЛЬНАЯ ИЗ ПЛОДОВ РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ» КАК АНТИОКСИДАНТ В МОЛОЧНОМ ЖИРЕ

Джашеева З.А.-М.

ООО «Агрофирма «Джаше»

Подробная информация об авторах размещена на сайте
«Учёные России» - <http://www.famous-scientists.ru>

Со времен пещерного человека, люди стараются сохранить продукты впрок. Данная задача сохранила свою актуальность и на сегодняшний день. Природные антиоксиданты вытесняют синтетические с рынка. Для продления срока хранения и улучшения качественных характеристик молочного жира, в работе рассматривается натуральный антиоксидантный препарат фенолпропаноидной природы из семян расторопши пятнистой.

Одна из основных задач, которую решают специалисты в области пищевой биотехнологии – продление сроков хранения продуктов питания с сохранением их качества. Эта задача особенно актуальна для специалистов молочной промышленности и связана с тем, что сроки хранения свежих молочных продуктов составляет от нескольких часов до нескольких дней. Продолжительность хранения продуктов питания зависит от изменений, происходящих с их основными составляющими: белками, углеводами и в первую очередь с липидами. Образование и накопление первичных продуктов распада липидов (перекисей и гидроперекисей) оказывает токсичное действие на живой организм, хотя при этом ощутимо не изменяются органолептические и функционально-технологические свойства пищевого продукта. Дальнейшее окисление липидов с образованием альдегидов и кетонов (вторичных продуктов распада липидов) придает продукту специфический привкус прогорклости [3]. С целью подавления вышеупомянутых процессов, в продукты вносят антиоксиданты природного или синтетического происхождения. На сегодняшний день наиболее перспективными и востребованными являются антиоксидантные препараты растительного происхождения.

Одними из новых препаратов растительного происхождения, для применения в качестве антиоксидантов в пищевой промышленности, являются препараты, полученные из семян расторопши пятни-

стой. В них содержатся флаволигнаны. Флаволигнаны – флавоноиды, содержащие в своем составе дополнительный фенолпропаноидный фрагмент (-C₆-C₃-). Главным действующим компонентом этого препарата является силимарин – смесь трех основных изомерных соединений – силикристина, силидианина и силибина. Последний из них превалирует по количеству в составу и обладает наиболее высокой биологической активностью и биодоступностью.

Способность препаратов расторопши пятнистой взаимодействовать с активными формами кислорода объясняется фенольной структурой молекулы силибина, антиоксидантный эффект обусловлен взаимодействием со свободными радикалами и превращением их в менее агрессивные соединения. Тем самым прерывается процесс перекисного окисления липидов. Благодаря этим свойствам, расторопша пятнистая (*Silybum marianum* [L.] Gaertn) нашла широкое применение в медицине как гепато- и экопротекторов.

Однако в литературных источниках не найден опыт применения препаратов расторопши пятнистой в качестве антиоксидантов для продуктов питания, так же не известны концентрации его внесения.

В связи с тем, что молочные жиры являются скоропортящимся продуктом, распадающимся на альдегиды, кетоны и другие карбонильные соединения, оказывающие токсичное действие на живой организм, нами решено исследовать воздействие препарата из семян расторопши пят-

нистой на подавление процесса окисления молочного жира.

Как известно, в составе препаратов из семян расторопши пятнистой доминирующим является силибин, обладающий наибольшей биологической активностью. Учитывая и то, что на сегодняшний день имеются методики определения количественного содержания силибина в препаратах на основе семян расторопши пятнистой, исследования подавления процесса окисления вели, изменяя концентрацию содержания силибина.

Исследования проводились на молочном жире с внесением в него сертифицированного препарата «Мука растительная из плодов расторопши». Следующим

этапом определяли количественное содержание силибина в исследуемом препарате.

Содержание силибина в препарате «Мука растительная из плодов расторопши» определяли методом, описанным во временной фармакопейной статье (ВФС) №42-3380-99 «Плоды расторопши пятнистой». Был получен спиртовой экстракт препарата, который в дальнейшем измеряли на высокоэффективном жидкостном хроматографе (ВЭЖХ). Измерения проводились в сравнении со спиртовым раствором государственного стандартного образца (ГСО) силибина, по результатам измерения получена хроматограмма представленная на рис. 1.

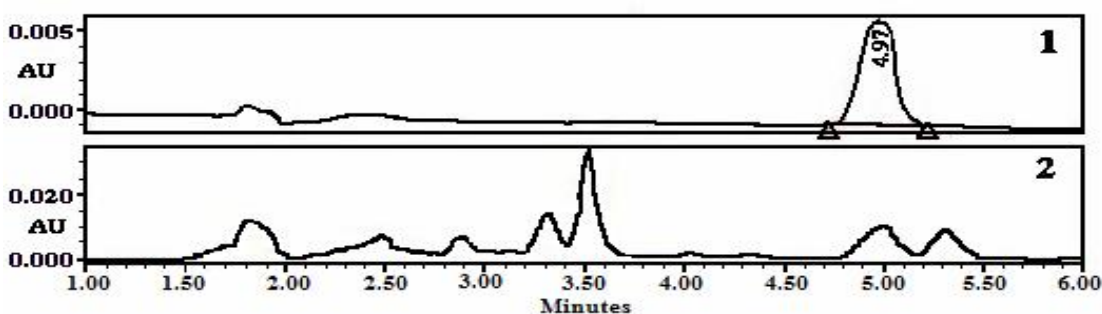


Рис. 1. Хроматограмма стандарта силибина и исследуемого образца продукта переработки семян расторопши пятнистой: 1 – ГСО силибин; 2 - препарат «Мука растительная из плодов расторопши»

По результатам анализа, из хроматограммы стандарта силибина и исследуемого образца, определено содержание силибина в растворе препарате расторопши пятнистой.

По формуле закона Ламберта – Бера было рассчитано количественное содержание силибина в растворе образца:

$$C_{\text{образца}} = \frac{A_{\text{образца}} * C_{\text{стандГСО}}}{A_{\text{стандГСО}}} \quad [\text{мг/л}], \quad (1)$$

где: $A_{\text{образца}}$ – оптическая плотность спиртового раствора препарата расторопши; $A_{\text{стандГСО}}$ – оптическая плотность спиртового раствора ГСО силибина; $C_{\text{станд ГСО}}$ – концентрация силибина в спиртовом растворе ГСО

Далее был проведен пересчет для определения процентного содержания силибина в исходном (сухом) препарате плодов расторопши пятнистой. Расчет велся путем обратной пропорции, на основании метода приготовления растворов по ВФС №42-3380-99. Проведенные расчеты пока-

зали, что в (сухом) препарате «Мука растительная из плодов расторопши» содержится 0,19% силибина.

Поисковые опыты с целью изучения антиоксидантных свойств, исследуемого препарата были заложены с тремя различными концентрациями содержания силибина мг/кг масла (20 мг/кг, 50 мг/кг, 100 мг/кг).

Опыты проводились с трехкратной повторностью, с учетом рандомизации и сопровождались контрольными образцами, для сравнения (масло без добавления

антиоксиданта), образцы хранились при температуре 50 °С в термостате.

Основным оценочным показателем эффективности антиоксиданта, является подавление окислительного процесса, определяющегося путем сравнения накопленного количества продуктов окисления (альдегидов) в контрольном и исследуемых образцах.

Показатель активности антиоксиданта обратно пропорционален показателю накопления в исследуемом масле конечных продуктов окислительного распада глицеридов-альдегидов.

Измерения количества альдегидов проводились, с применением метода, описанного в патенте №2192005, 2002 «Способ определения срока годности пищевых продуктов» [4]. Измерения антиоксидантной активности препарата расторопши пятнистой в экспериментальных образцах проводились на 0-е, 7-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки. Для проведения исследований использовали сливочное масло, жирностью 72,5%. Зависимость накопления продуктов окисления (альдегидов) от продолжительности хранения образцов показано на рис. 2.

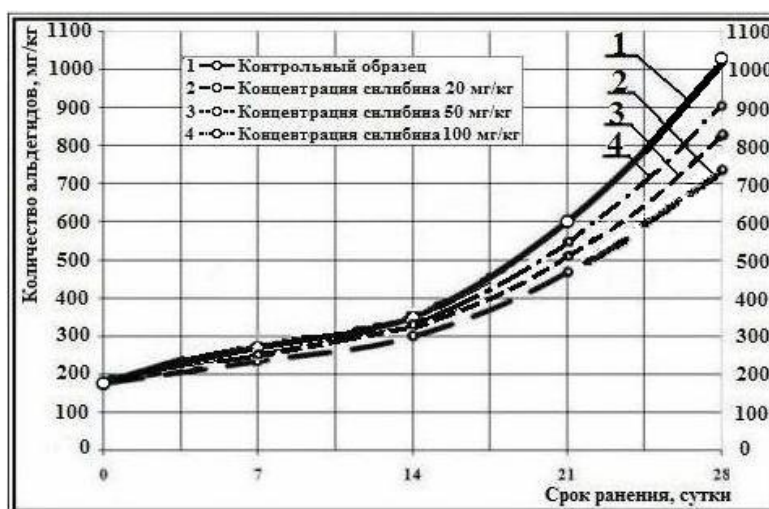


Рис. 2. Зависимость процесса накопления количества альдегидов в исследуемом образце масла жирностью 72,5%, от срока хранения, при температуре 50°С и изменении концентрации силибина в масле

Анализ полученных результатов показал, что наибольшую антиоксидантную активность препарат «Мука растительная из плодов расторопши» проявил при концентрации силибина 20 мг/кг, на 28 сутки хранения, количественное содержание альдегидов составило 750 мг/кг, что на 30% ниже контрольного показателя, 1050 мг/кг.

Известно, на накопление альдегидов активно влияют такие факторы как дозировка антиоксиданта, температура хранения, жирность молочного продукта, сроки хранения.

С целью определения изменения антиоксидантных свойств флаволигнанов препарата расторопши пятнистой «Мука растительная из плодов расторопши» в зависимости от одновременного варьирования выше перечисленных факторов,

влияющих на процесс образования альдегидов, планировали многофакторный эксперимент.

Использование статистических методов из теории вероятностей (теории планирования эксперимента) в значительной степени упрощает отыскание оптимальных условий в поставленной задаче.

Для достижения цели нами проведен многофакторный эксперимент с использованием матрицы планирования полнофакторного эксперимента 2⁴.

При постановке эксперимента выбору факторов уделялось особое внимание. Под факторами подразумеваем независимо изменяющуюся переменную величину, принимающую в некоторый момент, определенное значение, т.е. дискретную (независимую) от других факторов величину. Каждое значение фактора, называется

уровнем, а совокупность уровней образует область определения.

Факторы для проведения полнофакторного эксперимента выбирали из условий того, что фактор должен быть: управляемым (внутри области определения фактору можно было придавать любое выбранное значение и поддерживать его в течение всего опыта постоянным); однозначным (не должны быть функциями других факторов); точность замеров уровней факторов должна быть выше точности фиксирования значений параметра оптимизации; совместимым (любая комбинация уровней внутри областей определения может быть реализована); независимым (возможно установление факторов на любом уровне вне зависимости от уровней других факторов).

Фактор – должен быть существенным, влияющим, значимым для процесса

накопления альдегидов. В качестве независимых факторов, изменяющихся одновременно, во время процесса образования и накопления альдегидов выбраны: фактор X_1 , – дозировка антиоксиданта, изменяется в пределах от 10 до 30 мг силибина на кг продукта; фактор X_2 – температура хранения, изменяется в пределах 20-50°C; фактор X_3 – жирность, изменяется в пределах 72,5 – 99%; фактор X_4 – срок хранения образцов, изменяется от 14 до 28 суток.

Когда исследование изучаемого процесса протекает при неполном знании механизма «черного ящика» объекта исследования – влияние одновременного воздействия всех четырех факторов на конечный результат, аналитическое выражение функции отклика неизвестно. Тогда функция отклика выражается уравнением регрессии вида (2) [2]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

где x_i , x_j – значение выбранных независимых переменных факторов; b_0 – свободный член, равный выходу при $X_i = 0$; b_i, b_j – коэффициенты регрессии соответствующих

факторов, указывающие влияния того или иного фактора на изучаемый объект;

При такой постановке задачи, математическая модель, описывающая процесс имеет вид (3):

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{1,2} x_1 x_2 + b_{1,3} x_1 x_3 + b_{1,4} x_1 x_4 + b_{2,3} x_2 x_3 + b_{2,4} x_2 x_4 + b_{3,4} x_3 x_4 + b_{1,2,3} x_1 x_2 x_3 + b_{1,2,3,4} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (3)$$

При составлении плана эксперимента предварительно назначаем уровни варьирования факторов. Для уменьшения объема экспериментальной и счетной работы, в многофакторных экспериментах факторы варьировали на двух уровнях. Для получения математической модели решаемой задачи, пределы варьирования значений факторов кодировались, -1 и +1 соответственно как нижний и верхний пределы. Нулевое кодированное значение факторов определялось как среднеарифметическое между -1 и +1. Интервал варьирования факторов должен быть больше удвоенной среднеквадратичной ошибки и его определения. Кодовое обозначение уровней варьирования факторов участвующих в многофакторном эксперименте приведены в таблице 1.

Согласно существующих методик проводились расчеты коэффициентов регрессии. Оценку значимости коэффициентов регрессии определяли по t – критерию Стьюдента, воспроизводимость модели определяли по G - критерию Кохрена, проверка адекватности математической модели оценивали по F - критерию Фишера.

По результатам обработки цифрового материала проведенных многофакторных экспериментов с использованием статистических методов и регрессионного анализа получена математическая модель в виде уравнения регрессии (4), адекватно описывающая процесс накопления альдегидов, при варьировании независимых переменных факторов в заданных пределах.

Таблица 1. Кодирование интервалов варьирования независимых переменных факторов

Наименование уровней варьирования факторов	Кодовые значения факторов	Физическое значение варьируемых факторов				Наименование факторов
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	
Шаг варьирования	-	10	15	13.7	14	X ₁ - дозировка антиоксиданта, мг/кг X ₂ – температура хранения, °С X ₃ – жирность молочного продукта, % X ₄ – срок хранения, сутки
Верхний уровень	+1	30	50	99,9	28	
Нулевой уровень	0	20	35	86.2	14	
Нижний уровень	-1	10	20	72,5	0	

$$Y = 674,75 - 42,38X_1 + 206,38X_2 + 322X_3 + 97,38X_4 + 5,75X_1X_2 - 47,63X_1X_3 + 6,25X_1X_4 + 18,13X_2X_3 + 96X_2X_4 - 9,38X_3X_4 \quad (4)$$

Уравнение регрессии (4) описывает неизвестное векторное пространство. Построить его геометрическое изображение невозможно. Однако делать двумерное сечение этого пространства можно, если в уравнении регрессии любые два из четырех факторов фиксировать на нулевом ко-

дированном уровне. Тогда для визуализации влияния концентрации антиоксиданта (фактор X₁) и температуры хранения (фактор X₂) на накопления альдегидов в продукте, мг/кг (вектор функции Y) уравнение регрессии (4) имеет вид:

$$Y = 674,75 - 42,38X_1 + 206,38X_2 + 5,75X_1X_2 \quad (5)$$

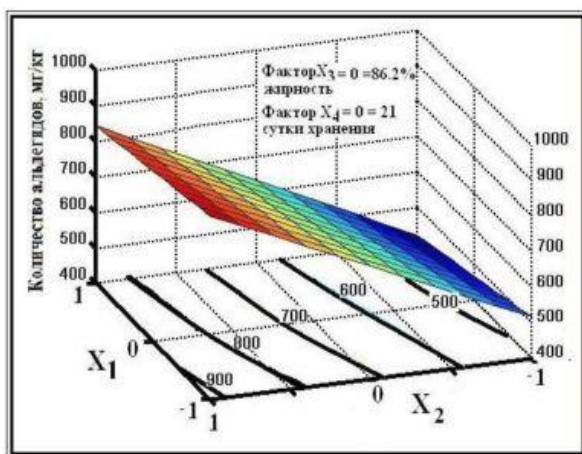


Рис. 3. Поверхность отклика, отражающая зависимость изменения накопления количества альдегидов от изменения X₁ - концентрации антиаксиданта и X₂ - температуры хранения при X₃ - жирности продукта 86.2% и X₄-продолжительности хранения 21 сутки

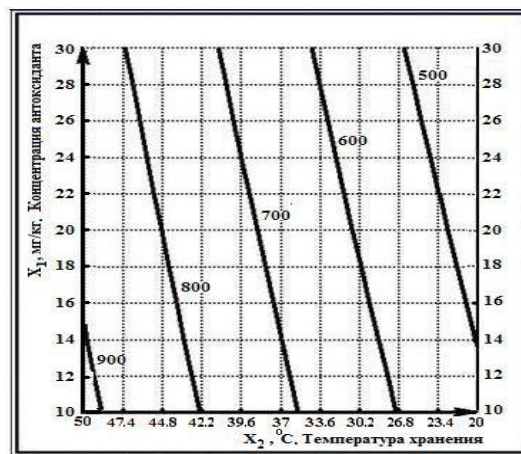


Рис. 4. Контурные линии поверхности отклика на координатную плоскость X₂OX₁ отражающая зависимость накопления количества альдегидов при изменяющихся независимых переменных факторах X₁ - концентрации антиоксиданта X₂ - температуре хранения

С использованием компьютерной программы MATLAB – 6,5 из уравнения (5) нами построена поверхность отклика (рис. 3). В дальнейшем путем проекции горизонтальных сечений поверхности отклика на координатную плоскость $X_1O X_2$ получили кривые отражающие зависимость накопления количества альдегидов при изменяющихся независимых перемен-

ных факторах X_1, X_2 , когда $X_3, X_4 = \text{const} =$ нулевой кодированный уровень (рис. 4).

Для визуализации влияния температуры хранения, °C (фактор X_2) и жирности продукта (фактор X_3) на накопление количества альдегидов в продукте, мг/кг (вектор функции Y) уравнение регрессии (4) будет иметь вид (5), поверхность отклика и контурные линии которого отражены на (рис. 5, 6).

$$Y = 674,75 - 206,38X_2 + 322X_3 + 18,13X_2X_3 \quad (6)$$

Аналогично исследовалось накопление количества альдегидов при сочетании независимых факторов (X_3X_4 и X_1X_4).

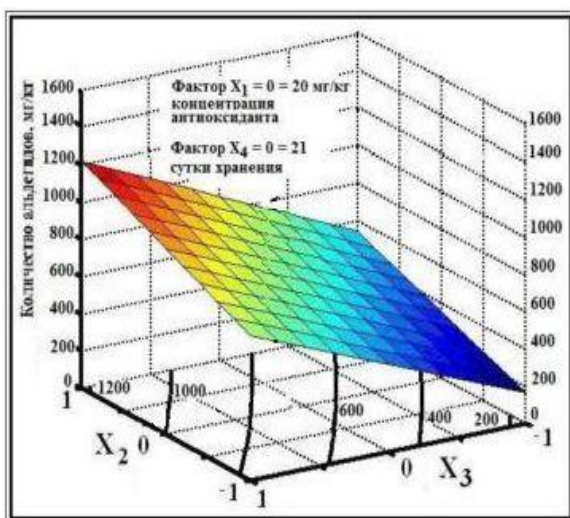


Рис. 5. Поверхность отклика, отражающая зависимость накопления количества альдегидов от изменения X_3 - жирности масла и X_2 - температуры хранения при X_1 - концентрации силибина 20мг/кг и X_4 - продолжительности хранения 21 сутки

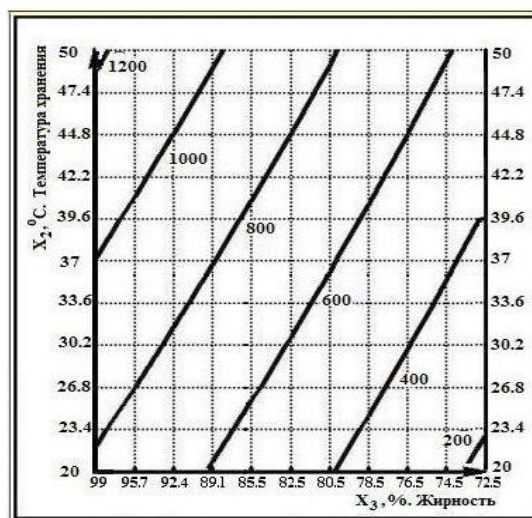


Рис. 6. Контурные линии поверхности отклика на координатную плоскость $X_3O X_2$ отражающая зависимость накопления количества альдегидов при изменяющихся независимых переменных факторах X_3 - жирности масла и X_2 - температуре хранения

Результаты многофакторных экспериментов использованы при производстве масла, содержащего антиоксиданты, обладающего гепатопротекторными и экопротекторными свойствами с продленным сроком хранения, являющегося лечебно - профилактическим продуктом. Для этого пользовались номограммой (рис. 7) которая позволяет выполнять поставленную биотехногенную задачу - контроль накопления альдегидов и предотвращение превышения их заданных значений.

При составлении номограммы на ее осях координат отложены физические зна-

чения независимых переменных факторов, а по обеим сторонам этих же осей на координатных плоскостях представлены их кодированные значения, соответствующие матрице кодирования и варьирования факторов.

В каждую четверть номограммы вставлена координатная плоскость соответствующую ее осям, в которой отображены контурные линии, указывающие на накопленное количество альдегидов во время хранения молочного жира, при изменяющихся независимых переменных факторах.

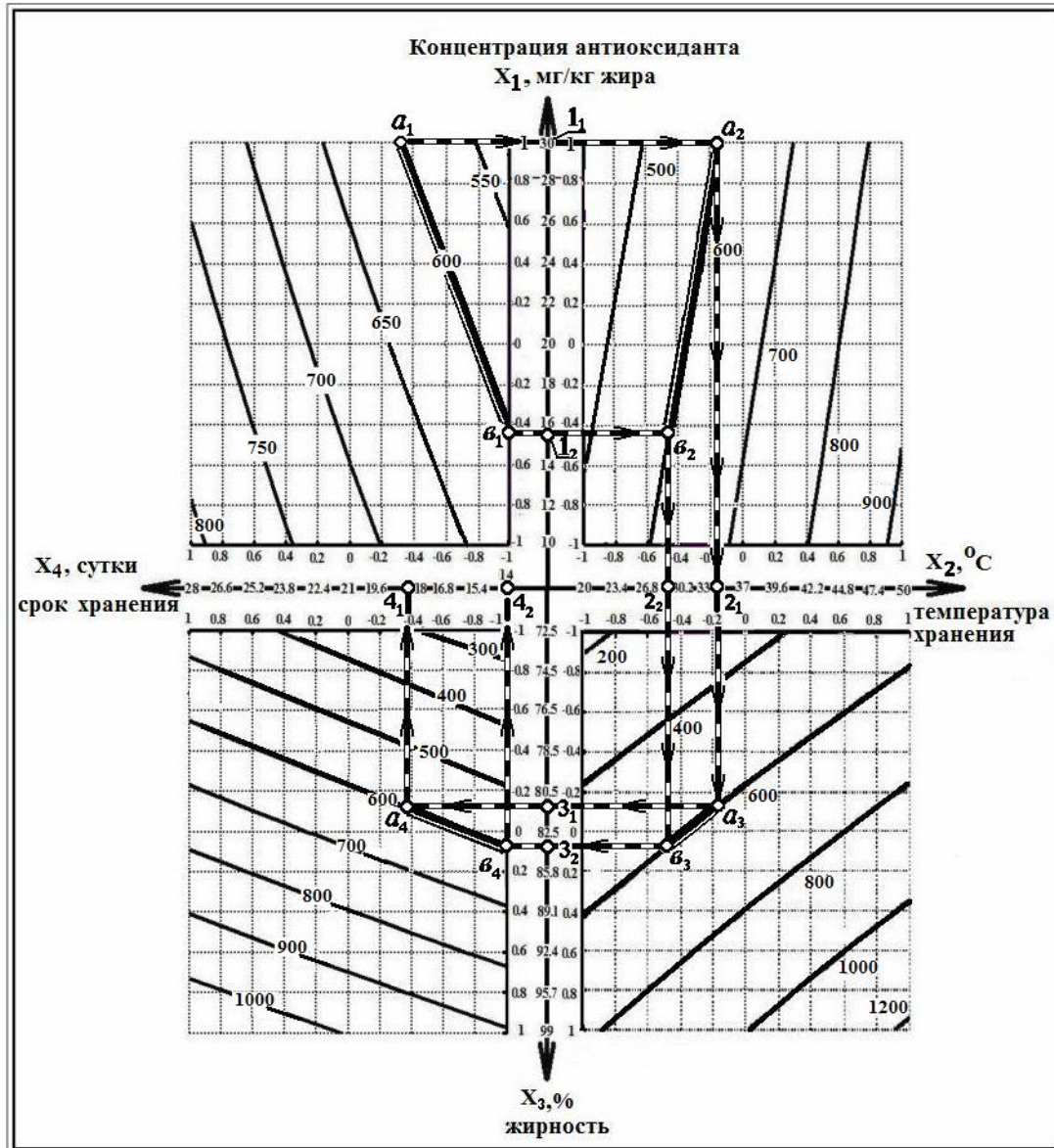


Рис.7. Номограмма для прогноза количества накопления альдегидов в зависимости от изменения независимых переменных факторов X_1 - концентрации антиоксиданта, X_2 - температуре хранения, X_3 - жирности образца, X_4 - срока хранения

Пользуются номограммой в следующей последовательности. К примеру, кривая a_1b_1 в системе координат $X_4O X_1$ (верхняя левая четверть номограммы) отражает количество накопленных альдегидов, равное 600 мг/кг (условие поставленной задачи), ее горизонтальная проекция проводится на ось X_1 , в результате чего получаем отрезок $[1_1, 1_2]$ на оси X_1 показывающий пределы изменения для фактора X_1 от 15,5 до 30 мг/кг. Далее отрезок $[1_1, 1_2]$ проецируем на кривую a_2b_2 , отражающую количество альдегидов, равное 600 мг/кг в системе координат $X_1O X_2$ (верхняя правая четверть) и отрезок a_2b_2 проектиру-

ется на ось X_2 . Отрезок $[2_1, 2_2]$ на оси X_2 соответствует пределу варьирования для фактора X_2 от 29 до 34 °С. Аналогичным образом проводятся проекции на кривые в системах координат $X_2O X_3$ и $X_3O X_4$ и получаются отрезки на оси X_3 - отрезок $[3_1, 3_2]$ и на оси X_4 - отрезок $[4_1, 4_2]$ показывающий пределы варьирования для фактора X_3 от 81 до 83.5% и для фактора X_4 от 14 до 18 суток.

Таким образом, получили технические параметры, обеспечивающие выполнение поставленной биотехнологической задачи – контроль, прогнозирование накопле-

ния альдегидов при хранении молочного жира.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Куркин В.А. //Химико-фармацевтический журнал. 2003, Т.37, №4.– с. 27-41
2. Митков А.Л., Кардашевский С.В. Статистические методы в сельхозмашиностроении. – М.: Машиностроение, 1978. – 360 с., ил

3. Поздняковский В.М. Гигиенические основы питания и экспертизы продовольственных товаров. – Новосибирск: Изд-во Новосибирского университета, 1996.

4. Уфимкин Д.П., Коваленко Д.Н. Способ определения срока годности пищевых продуктов //Патент на изобретение №2192005, 2002.

“VEGETATIVE FLOUR FROM FRUITS OF THISTLE SPOTTY” AS THE ANTIOXIDANT IN DAIRY FAT

Dzhasheyeva Z.A.-M.

Limited Company «Agricultural firm “Dzhasheh”»

From times of the cave person, people try to keep products for the future. The given problem has kept the urgency and for today. Natural antioxidants supersede synthetic from the market. For prolongation of a period of storage and improvement of qualitative characteristics of dairy fat, in work it is considered a natural antioxidant preparation of the phenylpropanes nature from seeds of a thistle spotty.