

УДК 664.3:664.4:543.544.5

*В.С. Калина*<sup>а</sup>, *С.В. Станкевич*<sup>б</sup>, *О.А. Литвиненко*<sup>в</sup>, *М.В. Луценко*<sup>г</sup>, *І.В. Галясний*<sup>д</sup>,  
*Т.В. Черемська*<sup>е</sup>, *І.С. Баландіна*<sup>є</sup>, *Л.В. Оболенцева*<sup>є</sup>, *А.А. Рябев*<sup>є</sup>

## РОЗРОБКА КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТУ ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ ЕМУЛЬСІЙНИХ СИСТЕМ В ПРИСУТНОСТІ ІНІЦІАТОРУ ОКИСНЕННЯ

<sup>а</sup> Дніпровський державний аграрно-економічний університет, м. Дніпро, Україна,

<sup>б</sup> Державний біотехнологічний університет, м. Харків, Україна

<sup>в</sup> Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна

<sup>г</sup> Луганський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Старобільск, м. Полтава, Україна

<sup>д</sup> Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

<sup>є</sup> Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, м. Харків, Україна

Об'єктом дослідження є процес окиснення ліпідної фази в харчових емульсійних системах типу «олія–вода» та механізми його інгібування в умовах металевого каталізу. Проблема полягала в необхідності створення ефективного антиоксидантного засобу, здатного гальмувати окиснення, ініційоване іонами металів. Встановлено, що інтенсивність окиснення емульсії має нелінійну залежність від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  з ефектом насичення. Гранічна швидкість окиснення ( $3,21$  ммоль  $1/2O_2$ /кг-доба) досягається при концентрації  $2,0$  ppm. Підтверджено синергетичну ефективність комплексного антиоксиданту на основі аскорбінової кислоти та цитрату натрію. Запропонований склад із співвідношенням вказаних компонентів  $1:3$  відповідно загальною концентрацією  $0,05\%$  мас. забезпечує майже  $3$ -разове подовження індукційного періоду окиснення ліпідної фази (до  $9,2$  год порівняно з  $3,1$  год у контрольному зразку) та  $4$ -разове зниження швидкості окиснення (до  $0,85$  ммоль  $1/2O_2$ /кг-доба). Отримані результати пояснюються створенням двохрівневого захисту: цитрат натрію блокує ініціювання ланцюга через хелатування іонів  $Fe^{2+}$ , а аскорбінова кислота обриває утворені радикали. Ключовою відмінністю дослідження є кількісне обґрунтування співвідношення компонентів у комплексному антиоксиданті, що забезпечує синергетичний ефект для умов металоіндукованого окиснення емульсій. Встановлено, що переважання хелатуючого агента (цитрату натрію) у системі є вирішальним фактором ефективності, що відрізняє запропонований підхід від традиційних рішень.

**Ключові слова:** комплексний антиоксидант, окиснення ліпідів, хелатування металів, аскорбінова кислота, цитрат натрію.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-165-2-102-111

### Вступ

Сучасна харчова промисловість стикається зі значним викликом – забезпеченням окиснювальної стабільності емульсійних продуктів, та-

ких як майонези, соуси та дрсинги. Ця проблема посилюється у разі використання інгредієнтів, збагачених поліненасиченими жирними кислотами, які мають підвищену схильність до окиснен-

© В.С. Калина, С.В. Станкевич, О.А. Литвиненко, М.В. Луценко, І.В. Галясний, Т.В. Черемська, І.С. Баландіна, Л.В. Оболенцева, А.А. Рябев, 2026



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*V.S. Kalyna, S.V. Stankevych, O.A. Litvinenko, M.V. Lutsenko, I.V. Haliasnyi, T.V. Cheremaska, I.S. Balandina, L.V. Obolentseva, A.A. Ryabev*

ня [1]. Окиснення ліпідів є однією з основних причин псування харчових продуктів, що призводить до втрати якості, поживної цінності та формування небажаних органолептичних властивостей, що, у свою чергу, обмежує термін придатності та економічну ефективність виробництва.

Особливу загрозу для стабільності емульсійних систем становлять іони металів змінної валентності ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ), які можуть потрапляти в продукт із сировиною, водою або обладнанням на етапах технологічного процесу [2]. Навіть слідові кількості цих сполук здатні ініціювати та каталізувати ланцюгові радикальні реакції, значно прискорюючи руйнування як ліпідної, так і водної фаз емульсії [3]. Це робить розробку ефективних засобів захисту від окиснення, особливо в умовах наявності прооксидантів металевої природи, пріоритетним завданням для технологів і науковців.

Традиційні підходи до стабілізації часто виявляються недостатньо ефективними, оскільки не враховують багатофазність емульсійних систем та різну природу прооксидантних факторів. У цьому контексті перспективним напрямом є створення комплексних антиоксидантних систем, здатних одночасно нейтралізувати кілька механізмів окиснення [4]. Зокрема, комбінації водорозчинних антиоксидантів, що поєднують здатність до хелатування іонів металів у водній фазі та інгібувати вільні радикали, розглядаються як найбільш раціональний шлях для захисту емульсій [5]. Ефективність таких композицій критично залежить від синергізму між компонентами, що вимагає глибокого наукового обґрунтування їх складу та співвідношення. Таким чином, дослідження, спрямовані на розробку водорозчинних комплексних антиоксидантів для стабілізації харчових емульсій, є актуальними та мають важливе практичне значення для подовження терміну придатності й забезпечення якості функціональних емульсійних продуктів.

Аналіз сучасних наукових досліджень показує значний прогрес у розробці антиоксидантних систем для харчових емульсій. Водночас, існують певні невідомі проблеми, що обмежують їхню ефективність, особливо в умовах металоіндукованого окиснення.

В роботі [6] запропоновано ефективну композицію стабілізаторів для систем на основі конопляної олії. Показано, що комбінація лецитину та ксантанової камеді істотно підвищує окисну стабільність. Однак залишилися невідомими питання, пов'язані з відсутністю оцінки впливу саме іонів важких металів на стабільність запропонованої системи. Причиною цього може бути

орієнтація дослідження виключно на оптимізацію реологічних властивостей та загальної стабільності, без цілеспрямованого моделювання прооксидантного стресу, викликаного металами. Це не дозволяє прогнозувати поведінку емульсії в реальних умовах, коли сировина або вода можуть містити ініціуювальні домішки.

Дослідження [7,8] всебічно висвітлюють потенціал природних поліфенольних екстрактів (розмарин, виноградні кісточки) як потужних антиоксидантів. Проте залишається невідомою проблема їх переважно ліпофільного характеру та обмеженої розчинності у водній фазі, де локалізуються іони металів. Хоча вони ефективно інгібують радикали в ліпідній фазі, їхня здатність до хелатування іонів металів у водному середовищі обмежена. Причиною є об'єктивна складність створення універсальної молекули, яка ефективно функціонувала б у фазах із різною полярністю. Варіантом подолання цієї проблеми є створення композицій із водорозчинними хелатуючими агентами.

Саме такий комбінований підхід використаний у роботі [9], де розроблено комплексний антиоксидант на основі екстракту токоферолу та ефірних олій для стабілізації емульсій, збагачених  $\omega$ -3 поліненасичених жирних кислот (ПНЖК). Показано значне уповільнення накопичення пероксидів. Однак у цьому дослідженні не вивчався синергізм між компонентами на рівні механізмів дії, а саме – який внесок кожного компонента в хелатування іонів металів та переривання радикальних ланцюгів. Причиною може бути складність роздільної оцінки цих механізмів у готовій багатокомпонентній системі. Крім того, склад включає ліпофільні компоненти, що може ускладнити їх рівномірний розподіл та дію у водній фазі.

Перспективним напрямом є використання білкових гідролізатів, як у роботі [10], де гідролізати білка кіноа продемонстрували високу хелатуючу активність та здатність інгібувати окиснення в емульсійних гелях. Проте залишилося нез'ясованим, чи буде ефективність таких гідролізатів стійкою в менш структурованих рідких емульсіях, таких як майонези та соуси, де дифузійні процеси відбуваються інтенсивніше. Причиною є те, що дослідження було зосереджено на гелевих матрицях, які істотно обмежують мобільність прооксидантів і антиоксидантів.

У дослідженні [11] розглянуто комбінацію емульгаторів (гліцерилмонопальмітат) і желатину для структурованих емульсій. Показано, що така комбінація покращує не лише текстурні, а й окиснювальні властивості. Однак невідомим за-

лишається питання щодо механізму антиоксидантної дії: чи є вона наслідком простого бар'єрного ефекту структурованої матриці, чи активного хелатування іонів металів білковим компонентом. Це ускладнює перенесення даного рішення на рідкі емульсійні системи, де бар'єрний ефект мінімальний.

Найбільш близьким до вирішення проблеми багатофакторного захисту емульсійних систем є робота [12], де систематично досліджували синергізм між гідрофільними та ліпофільними антиоксидантами. Виявлено найефективніші комбінації для стабілізації ядер горіхів. Проте залишилися невивченими питання стабілізації саме емульсійних систем, де ключову роль відіграє розподіл компонентів між фазами та на інтерфейсі. Причиною є те, що модельним об'єктом була тверда жирова система, а не емульсія, де локалізація антиоксидантів є вирішальним фактором.

Спроби створення водорозчинних форм антиоксидантів шляхом інкапсуляції, як у роботі [13], дозволяють подолати проблему розчинності. Але виникає нова проблема – потенційна неефективність інкапсульованих антиоксидантів, якщо процес їхнього вивільнення з капсул уповільнений і не відповідає швидкості ініціювання радикалів металами. Причиною є технологічний компроміс між стабільністю капсули та швидкістю вивільнення активного агента.

Узагальнюючи результати критичного аналізу, констатовано системну проблему раціонального конструювання водорозчинних антиоксидантних композицій. Вони мають одночасно реалізовувати дві ключові функції: ефективно хелатувати іонів  $Fe^{2+}$  у водній фазі та швидко переривання радикальних ланцюгів на межі поділу фаз.

Існуючі дослідження часто зосереджені або на одному з механізмів стабілізації ліпідних систем від окиснення, або на складних багатокомпонентних системах без чіткого розуміння внеску кожного компонента. Перспективним шляхом вирішення цієї проблеми є комбінування речовин із різноспрямованими, але взаємоповнюючими механізмами дії. Зокрема, перспективним є поєднання потужного хелатуючого агента та ефективного переривача ланцюгів. Така система забезпечує комплексний захист, де цитрат натрію блокує прооксидантний каталіз іонами металів шляхом утворення стабільних координаційних комплексів, а аскорбінова кислота нейтралізує вільні радикали у водній фазі та на межі поділу фаз. Отже, доцільним є дослідження з розробки водорозчинної антиоксидантної

композиції для стабілізації ліпідних емульсій. Її ефективність має бути оцінена через здатність до хелатування іонів металів та інгібування радикальних процесів в умовах індукованого окиснення.

Метою дослідження є розробка складу комплексного водорозчинного антиоксиданту для підвищення окиснювальної стабільності харчових емульсійних систем (на прикладі модельної системи «олія у воді» в умовах індукованого окиснення. Отримані результати мають стати основою для створення нових технологічних рішень для стабілізації таких продуктів, як майонези та соуси з підвищеною чутливістю до окиснення.

Для досягнення поставленої мети необхідним є вирішення таких задач:

– встановити прооксидантний ефект іонів  $Fe^{2+}$  шляхом дослідження впливу їх концентрації (в діапазоні 0,1–5 ppm) на кінетику окиснення модельної O/W-емульсії (O/W – oil-in-water), визначивши концентрацію, що забезпечує максимальну швидкість ініціювання радикальних процесів;

– обґрунтувати склад комплексного антиоксиданту, оцінивши індивідуальну та синергетичну ефективність водорозчинних сполук (аскорбінової кислоти, цитрату натрію) в інгібуванні окиснення в умовах індукованого іоном металу стресу.

#### **Матеріали та методи дослідження**

##### **Об'єкт та гіпотеза дослідження**

Об'єктом дослідження є процес окиснення ліпідної фази в модельній харчовій емульсії «олія–вода», індукований іонами  $Fe^{2+}$ , та механізм його інгібування комплексом водорозчинних антиоксидантів.

Основною гіпотезою дослідження є припущення, що раціональний підбір синергетичної композиції на основі аскорбінової кислоти та цитрату натрію дозволить створити ефективний водорозчинний антиоксидант. Він має бути здатний одночасно хелатувати ініціуювальні іони металу у водній фазі та переривати ланцюги радикальних реакцій. Очікується, що така композиція забезпечить значне подовження періоду індукції окиснення емульсії в умовах металоіндукованого стресу: не менше ніж у 2–3 рази порівняно з контрольним зразком без антиоксидантів та перевершить ефективність їх індивідуального застосування. Реалізація цієї гіпотези дозволить запропонувати нове технологічне рішення для стабілізації схильних до окиснення харчових продуктів, таких як майонези та соуси.

В рамках дослідження прийнято наступне

припущення: прооксидантна активність іонів  $Fe^{2+}$  у модельній системі «олія–вода» є репрезентативною для окиснювальних процесів, що відбуваються в складних харчових емульсіях, таких як майонези та соуси. Це дозволяє екстраполювати результати дослідження ефективності антиоксидантної композиції на реальні продукти.

У рамках дослідження прийнято методологічне спрощення, яке полягає в тому, що модельна емульсія типу «олія–вода» з індукованим окисненням є ізольованою системою. В такій системі взаємодія антиоксидантів обмежується процесами у водній та жировій фазах, без урахування потенційного впливу інших компонентів харчових матриць (наприклад, білків, вуглеводів). Таке спрощення дозволяє сфокусуватися на вивченні фундаментальних механізмів синергізму та хелатування, виключаючи складні побічні взаємодії, що виникають у багатокомпонентних системах.

#### *Досліджувані матеріали*

– соняшникова олія рафінована дезодорована згідно з CAS 8001-21-6, яка слугує стандартизованою ліпідною фазою з відомим та відтворюваним жирнокислотним складом. Початкове пероксидне число олії ( $\leq 0,20$  ммоль  $1/2O_2$ /кг) підтверджує відсутність значних продуктів окиснення у вихідній сировині, що дозволяє чітко ідентифікувати ефект ініціювання;

– емульгатор Tween 80 (поліоксиетиленсорбітан моноолеат) згідно з CAS 9005-65-6, що забезпечує стабільність модельної емульсійної системи;

– сульфат заліза(II) гептагідрат  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  згідно з CAS 7782-63-0, що використовується як джерело іонів  $Fe^{2+}$  для індукування прооксидантного стресу в модельній емульсійній системі;

– L-аскорбінова кислота згідно з CAS 50-81-7, що використовується як інгібітор радикалів у водній фазі емульсійної системи та синергіст;

– тринатрій цитрат дигідрат згідно з CAS 6132-04-3, що використовується як хелатувальний агент іонів металу у водному середовищі.

Модельна емульсійна система характеризується показниками, доцільними для дослідження окиснювальної стабільності (розмір часточок: 1,5–2,5 мкм, відсутність розшарування протягом 24 год).

#### *Методики експериментальних досліджень*

Модельні емульсії типу «олія у воді» готували з використанням неіонного емульгатора Tween 80 (0,5 мас.%). Водну фазу отримували розчиненням емульгатора у деіонізованій воді,

після чого до неї при постійному перемішуванні вводили ліпідну фазу (рафінована дезодорована соняшникова олія). Співвідношення олійної та водної фаз становило 30:70 за масою. Емульгування здійснювали за допомогою механічного диспергатора Ultra-Turrax при швидкості 10000 об/хв протягом 3 хвилин.

Ініціювання окиснення здійснювали шляхом внесення іонів  $Fe^{2+}$  у вигляді  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  до досягнення концентрацій 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 та 5,0 ppm відносно загальної маси емульсії. Контрольні зразки готували без додавання солі заліза.

Модельні емульсії з комплексним антиоксидантом готували шляхом додавання до водної фази аскорбінової кислоти та цитрату натрію у співвідношеннях 1:0, 0:1, 1:3, 1:1 та 3:1 при загальній концентрації антиоксидантної системи 0,05 мас.%. Ініціатор окиснення вносили до водної фази до емульгування. Подальше приготування емульсії здійснювали аналогічно описаній вище методиці.

Виділення ліпідної фази зі зразків проводили шляхом центрифугування з подальшою екстракцією гексаном. Пероксидне число ліпідної фази визначали титрометричним методом згідно з ДСТУ ISO 3960. Індукційний період окиснення визначали за умов прискореного окиснення емульсії при температурі  $40 \pm 1^\circ C$  протягом 14 діб для зразків без антиоксиданту та 21 доби для зразків з комплексним антиоксидантом. Визначення пероксидного числа проводили у визначені часові інтервали, за результатами яких будували криві окиснення та графічно визначали період індукції.

Швидкість окиснення розраховували за лінійною ділянкою кривої накопичення пероксидів відповідно до формули:

$$v = (PЧ_2 - PЧ_1) / (t_2 - t_1),$$

де  $PЧ_1$  та  $PЧ_2$  – пероксидні числа на початку та в кінці лінійної ділянки, відповідно, (ммоль  $1/2O_2$ /кг);  $(t_2 - t_1)$  – часовий інтервал, доба. Результати виражали у ммоль  $1/2O_2$ /кг·доба.

#### *Планування досліджень та обробка результатів*

У дослідженнях щодо розробки комплексного водорозчинного антиоксиданту для стабілізації емульсійних систем застосовано однофакторні експерименти. Дослідження впливу концентрації іонів  $Fe^{2+}$  на окисну стабільність проводили у діапазоні 0,1–5,0 ppm, а оцінку ефективності антиоксидантних систем – при варіюванні співвідношення компонентів аскорбінової кисло-

ти та цитрату натрію. У кожному з експериментів проводилось трикратне повторення для забезпечення статистичної надійності результатів. Апроксимацію експериментальних даних виконали шляхом побудови поліноміальних трендів, отримавши регресійні рівняння, наведені нижче (рівняння (1) і (2)). Для залежності індукційного періоду від концентрації  $Fe^{2+}$  обрано квадратичну модель, а для швидкості окиснення – кубічну, що забезпечило найкращу відповідність експериментальним даним. Статистичну значущість рівнянь підтверджено розрахунком критерію Фішера. Значення  $F(2,4)=18,32$  для залежності (1) та  $F(3,3)=15,74$  для залежності (2) перевищують  $F_{табл}=6,94$  для залежності (1) і  $F_{табл}=9,28$  для залежності (2) ( $p=0,05$ ). Отриманий результат дозволяє з вірогідністю 95% відхилити нульову гіпотезу про статистичну незначимість рівнянь. Високі коефіцієнти детермінації ( $R^2=0,9863$  та  $R^2=0,9866$ , відповідно) підтверджують адекватність отриманих моделей та їх здатність достовірно описувати досліджувані залежності. Обробку експериментальних даних та побудову графічних залежностей виконано з використанням пакету Microsoft Excel.

#### Результати та обговорення

*Дослідження прооксидантного ефекту іонів  $Fe^{2+}$  в модельній емульсії «олія у воді»*

Для кількісної оцінки впливу іонів  $Fe^{2+}$  на окисну стабільність ліпідної основи модельної емульсії проведено серію експериментів, спрямованих на вивчення кінетики окиснення ліпідної фази за різних концентрацій ініціатора окиснення. Результати досліджень залежності перо-

кисного числа (ПЧ) модельної емульсії «олія у воді» від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  наведено на графіку (рис. 1).

Графік демонструє чітку залежність між накопиченням пероксидів у емульсійній системі та концентрацією ініціувального агента. При концентрації  $Fe^{2+}$  0,1 ppm за 14 діб спостерігається помірне зростання ПЧ до 6,8 ммоль  $1/2O_2/кг$ , що майже вдвічі перевищує контрольний зразок (3,2 ммоль  $1/2O_2/кг$ ). На противагу цьому, при концентрації 2,0 ppm вже на 7 добу фіксується різке зростання ПЧ до 28,8 ммоль  $1/2O_2/кг$ , а на 14 добу цей показник досягає 62,4 ммоль  $1/2O_2/кг$ .

Результати досліджень залежності періоду індукції, а також швидкості окиснення модельної емульсії «олія у воді» від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  наведено на графіках (рис. 2, а і б, відповідно).

Апроксимаційні залежностей періоду індукції  $IP(C_{Fe})$ , а також швидкості окиснення  $V(C_{Fe})$  модельної емульсії «олія у воді» від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  ( $C_{Fe}$ ) представлені рівняннями (1) і (2), відповідно:

$$IP(C_{Fe})=0,2798 \cdot C_{Fe}^2 - 3,9488 \cdot C_{Fe} + 16,586 \quad (R^2=0,9863), \quad (1)$$

$$V(C_{Fe})=-0,0461 \cdot C_{Fe}^3 + 0,5105 \cdot C_{Fe}^2 - 0,9534 \cdot C_{Fe} + 0,7171 \quad (R^2=0,9866). \quad (2)$$

Як видно з графіків на рис. 2, зі збільшенням концентрації іонів  $Fe^{2+}$  від 0,1 до 2,0 ppm спостерігається прогресивне скорочення індукційного періоду окиснення з 10,2 до 3,1 години та зростання швидкості окиснення з 0,47 до

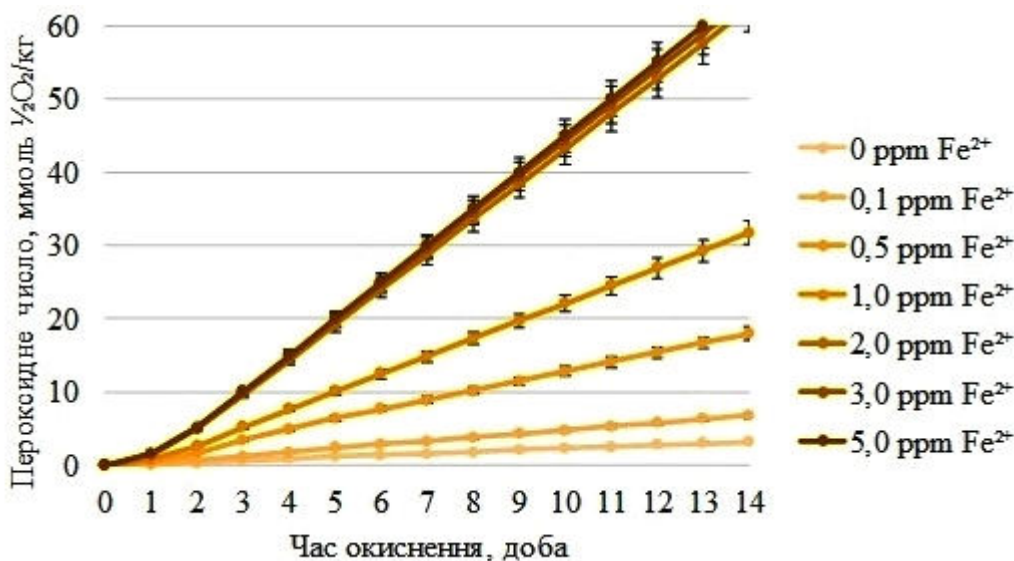


Рис. 1. Динаміка зміни пероксидного числа модельної емульсії «олія у воді» за різних концентрацій іонів  $Fe^{2+}$

3,21 ммоль  $1/2O_2$ /кг-доба. При подальшому збільшенні концентрації до 5,0 ppm значного зменшення індукційного періоду не відбувається, що свідчить про досягнення граничної швидкості ініціювання радикальних процесів за даних умов.

Отримані результати підтверджують, що іони  $Fe^{2+}$  є потужними каталізаторами окиснення ліпідів у емульсійних системах вже за дуже низьких концентрацій, що імітують реальні умови забруднення харчової сировини. Концентрація 2,0 ppm визначена як раціональна для подальших досліджень антиоксидантної ефективності комплексного водорозчинного антиоксиданту, оскільки забезпечує інтенсивне, але контрольоване окиснення системи.

*Обґрунтування складу комплексного антиоксиданту для емульсійної системи*

Вибір компонентів для комплексного антиоксиданту – аскорбінової кислоти (АК) та цитрату натрію (ЦН) – обґрунтований принципом синергізму та різноспрямованістю їх механізмів дії в емульсійній системі «олія–вода». Цитрат натрію виконує роль хелатуючого агента, інгібуючи ініціювання ланцюгових реакцій за рахунок зв'язування іонів  $Fe^{2+}$  у стабільні комплекси, що блокують їх прооксидантну активність. Аскорбінова кислота діє як ефективний відновник та перериває радикальні ланцюги, нейтралізуючи вже утворені пероксидні радикали у водній фазі та на межі розподілу фаз. Означена комбінація дозволяє одночасно впливати на різні ланки процесу окиснення, створюючи двоохвінєвих захист системи.

Для оцінки ефективності комплексного ан-

тиоксиданту на базі запропонованих складових проведено серію експериментів, спрямованих на вивчення її здатності інгібувати окиснення в умовах індукованого металом стресу. У дослідженні антиоксидантної ефективності загальна концентрація антиоксидантів у модельній емульсії «олія-вода» становила 0,05 мас.%, що було обрано як рівень, типовий для практичного застосування у харчових продуктах. Для дослідження індивідуальної дії складових комплексного антиоксиданту, аскорбінову кислоту (АК) та цитрат натрію (ЦН) вносили окремо у зазначеній загальній концентрації (0,05 мас.%), що відповідає співвідношенням 1:0 та 0:1, відповідно. Для оцінки синергетичного ефекту було сформовано три бінарні композиції із загальною концентрацією 0,05 мас.%, у яких варіювалося масове співвідношення компонентів: 1:3, 1:1 та 3:1. Конкретні концентрації компонентів у бінарних системах становили:

1) комплексна система 1 (співвідношення 1:3): аскорбінова кислота 0,0125 мас.%, цитрат натрію 0,0375 мас.%;

2) комплексна система 2 (співвідношення 1:1): аскорбінова кислота 0,025 мас.%, цитрат натрію 0,025 мас.%;

3) комплексна система 3 (співвідношення 3:1): аскорбінова кислота 0,0375 мас.%, цитрат натрію 0,0125 мас.%.

Отриманий склад дослідних зразків дав змогу порівняти ефективність індивідуальних антиоксидантів та їх комбінацій за сталої загальної концентрації. Це дозволило виявити раціональне співвідношення компонентів, що забезпечує мак-

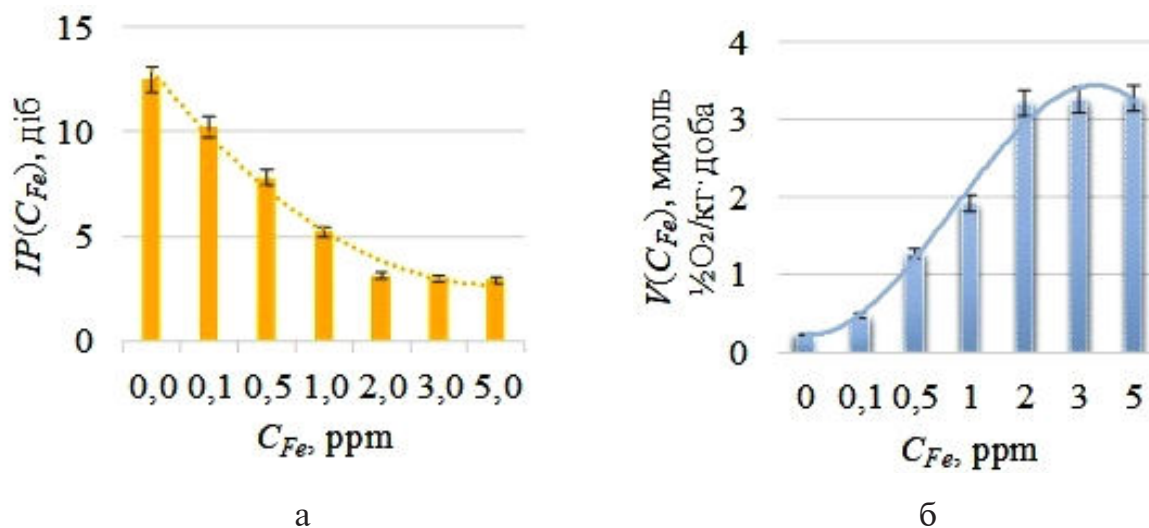


Рис. 2. Залежності періоду індукції  $IP(C_{Fe})$  (а) та швидкості окиснення  $V(C_{Fe})$  (б) модельної емульсії «олія у воді» від концентрації іонів  $Fe^{2+}$

симальний синергетичний ефект системи.

Результати досліджень залежності ПЧ модельної емульсійної системи «олія–вода» від складу і співвідношення складових комплексного антиоксиданту наведено на рис. 3.

Графіки на рис. 3 демонструють залежність між накопиченням пероксидів у емульсійній системі та складом антиоксидантної системи. Контрольний зразок (без антиоксидантів) характеризується інтенсивним зростанням ПЧ протягом усього періоду дослідження, досягаючи значення 62,3 ммоль  $1/2O_2$ /кг на 21 добу. На противагу цьому, зразок, стабілізований комплексною системою 3 (АК:ЦН=1:3), демонструє повільне накопичення пероксидів, досягнувши значення лише 15,8 ммоль  $1/2O_2$ /кг на 21 добу. Проміжне положення займають зразки з індивідуальними антиоксидантами, причому цитрат натрію (32,9 ммоль  $1/2O_2$ /кг на 21 добу) виявився ефективнішим за аскорбінову кислоту (41,2 ммоль  $1/2O_2$ /кг на 21 добу).

Результати досліджень залежності періоду індукції, а також швидкості окиснення модельної емульсії «олія у воді» від вмісту та співвідношення складових комплексного антиоксиданту наведено на графіках (рис. 4, а і б, відповідно). Як видно, застосування антиоксидантних систем призводить до значного підвищення окиснювальної стабільності модельної емульсії. Індивідуальне застосування аскорбінової кислоти подовжило індукційний період на 55%, а цитрату натрію – на 110% порівняно з контролем. Проте вищу ефективність демонструють бінарні композиції, що підтверджує синергетичний ефект між компо-

нентами під час гальмування окисної деструкції.

Комплексна система 1 із співвідношенням АК:ЦН=1:3 показала найкращі результати, збільшивши індукційний період до 9,2 год (майже у 3 рази порівняно з контролем) та забезпечивши найнижчу швидкість окиснення – 0,85 ммоль  $1/2O_2$ /кг-доба. Зміна співвідношення компонентів у бік збільшення частки аскорбінової кислоти (комплексні системи 2 та 3) призводить до закономірного зниження антиоксидантного ефекту.

Отримані результати свідчать про чітку залежність інтенсивності окиснення ліпідної фази від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  у водній фазі модельної емульсії. Як показано на рис. 1 і 2, максимальний прооксидантний ефект досягається вже при концентрації 2,0 ppm, після чого подальше збільшення вмісту іонів металу не призводить до зростання швидкості окиснення, що пов'язано з лімітуванням процесу швидкістю поширення радикальних ланцюгів.

Дані, наведені на рис. 3 і 4, підтверджують наявність синергетичного ефекту між компонентами комплексного антиоксиданту. Індивідуальне використання аскорбінової кислоти та цитрату натрію забезпечувало лише часткове інгібування окиснення, при цьому цитрат виявився ефективнішим, що свідчить про ключову роль хелатування іонів  $Fe^{2+}$ . Максимальний антиоксидантний ефект досягався при співвідношенні аскорбінова кислота:цитрат натрію=1:3, за якого індукційний період становив 9,2 год, що утричі перевищує контроль, а швидкість окиснення знижувалась до 0,85 ммоль  $1/2O_2$ /кг-доба. Такий ефект

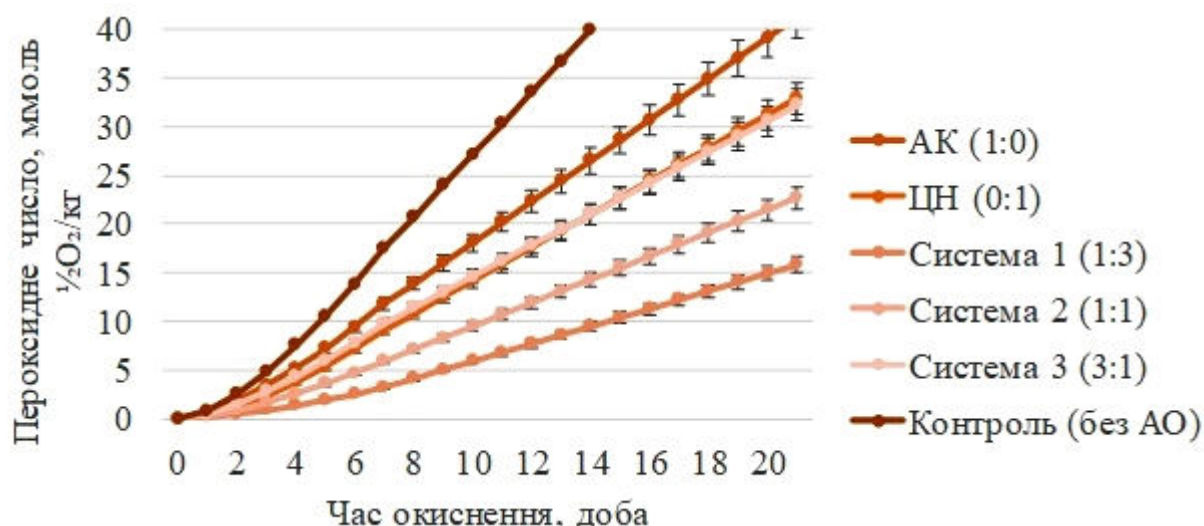


Рис. 3. Динаміка зміни пероксидного числа модельної емульсії «олія у воді» з  $Fe^{2+}$  (2 ppm), стабілізованої комплексним антиоксидантом з різним співвідношенням складових

зумовлений поєднанням двох механізмів дії: пригнічення ініціювання окиснення за рахунок хелатування металів та переривання радикальних ланцюгів аскорбатом.

Порівняно з літературними даними [7–12], запропонована двокомпонентна система має переваги завдяки чітко визначеному механізму дії, високій відтворюваності результатів та ефективності за низької загальної концентрації (0,05 мас.%). Це забезпечує економічну доцільність застосування та мінімальний вплив на органолептичні властивості продукту.

Обмеженням дослідження є вивчення ефективності системи лише в умовах  $Fe^{2+}$ -індукованого окиснення та в модельній емульсії. Подальші дослідження доцільно спрямувати на оцінку стабільності та ефективності антиоксидантної системи в реальних харчових матрицях, з урахуванням дії інших прооксидантів, а також на вивчення можливого впливу композиції на органолептичні характеристики готових продуктів.

#### Висновки

1. Встановлено, що інтенсивність окиснення ліпідної фази в модельній емульсійній системі «оля-вода» має нелінійну залежність від концентрації іонів  $Fe^{2+}$  з чітко вираженим ефектом насичення. Гранична швидкість окиснення (3,21 ммоль  $1/2O_2$ /кг·доба) досягається вже при концентрації 2,0 ppm, що в 14 разів перевищує показник контролю. Це пояснюється повним за-

вантаженням активних центрів каталізу та обумовлює достатність саме цієї концентрації для моделювання інтенсивного металоіндукованого окисного стресу.

2. Обґрунтовано синергетичну ефективність комбінації аскорбінової кислоти та цитрату натрію (1:3) як комплексного водорозчинного антиоксиданту для емульсійної системи. Використання запропонованого складу забезпечує майже 3-разове подовження індукційного періоду окиснення ліпідної фази (до 9,2 год) та 4-разове зниження швидкості окиснення порівняно з контролем. Це пояснюється створенням двохривневого захисту, де цитрат блокує ініціювання ланцюга окиснення через хелатування іонів  $Fe^{2+}$ , а аскорбат обриває утворені радикали.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Development of the composition of anoxidation-stable dressing with high nutritional value* / Kalyna V., Stankevych S., Zabrodina I., Shubina L., Chuiko M., Mikheeva O., Horiainova V., Shapovalenko D., Obolentseva L., Kariyk A. // *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* – 2024. – Vol.1. – No. 11(127). – P.29-37.

2. *Choe E.* Roles and action mechanisms of herbs added to the emulsion on its lipid oxidation // *Food Sci. Biotechnol.* – 2020. – Vol.29. – No. 8. – P.1165-1179.

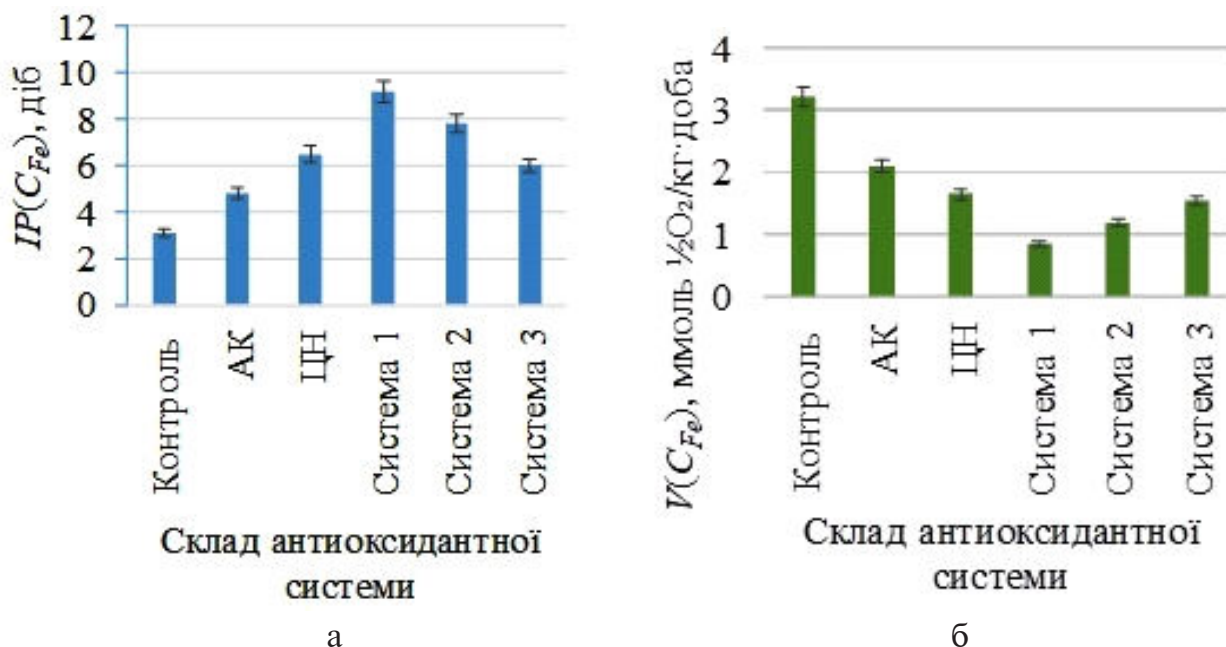


Рис. 4. Залежності періоду індукції  $IP(C_{Fe})$  (а) та швидкості окиснення  $V(C_{Fe})$  (б) модельної емульсії «оля у воді» від вмісту та співвідношення складових комплексного антиоксиданту

3. *Aslam A., Schroen C.G.P.H.* Lipid oxidation in food emulsions: a review dedicated to the role of the interfacial area // *Curr. Opin. Food Sci.* – 2023. – Vol.51. – Art. No. 101009.

4. *The role, mechanisms and evaluation of natural chelating agents in food stability: a review / Mussio C., Garcia-Perez P., Moret E., Catena S., Lucini L.* // *Food Chem.* – 2025. – Vol.496. – Pt.1. – Art. No. 146682.

5. *Lipid oxidation in emulsions: new insights from the past two decades / Hennebelle M., Villeneuve P., Durand E., Lecomte J., van Duynhoven J., Meynier A., Yesiltas B., Jacobsen C., Berton-Carabin C.* // *Prog. Lipid Res.* – 2024. – Vol.94. – Art. No. 101275.

6. *Determination of the influence of hemp oil-based emulsion systems composition on the oxidation products content during storage / Kunitsia E., Popov M., Gontar T., Stankevych S., Zabrodina I., Stepankova G., Zolotukhina O., Filenko O., Novozhylova T., Nechyporenko D.* // *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* – 2024. – Vol.3. – No. 6(129). – P.6-13.

7. *Parveen B., Rajinikanth V., Narayanan M.* Natural plant antioxidants for food preservation and emerging trends in nutraceutical applications // *Discov. Appl. Sci.* – 2025. – Vol.7. – Art. No. 845.

8. *Priyanka A.L., Shankar S.* Comparative evaluation of the antioxidant property value of rosemary essential oil blend soy protein based edible films with varying film thickness // *Interactions.* – 2024. – Vol.245. – Art. No. 214.

9. *Development of a complex antioxidant for stabilization of dressing enriched with omega-3 fatty acids / Stankevych S., Yakymenko-Tereshchenko N., Panasenko V., Gontar T., Zabrodina I., Kolontaievskiy O., Voronov R., Ponomarova M., Novikova V., Ashtaiev O.* // *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* – 2024. – Vol.5. – No. 6(131). – P.6-14.

10. *Lingiardi N., Galante M., Spelzini D.* Development of bioactive quinoa protein hydrolysate-based emulsion gels: evaluation of their antioxidant and rheological properties // *Food Biophys.* – 2025. – Vol.20. – Art. No. 3.

11. *Neshagaran E., Milani J.M., Farmani J.* Low-saturated structured emulsions developed using glycerol monopalmitate and gelatin // *Food Biophys.* – 2025. – Vol.20. – Art. No. 43.

12. *Effects of water-soluble and fat-soluble antioxidant combinations in oil-in-water emulsions on the oxidative stability of walnut kernels / Jing Y., Wang R., Wen H., Xie J.* // *Foods.* – 2025. – Vol.14. – No. 11. – Art. No. 1967.

13. *Encapsulation of antioxidant beta-carotene by cyclodextrin complex electrospun nanofibers: Solubilization and stabilization of beta-carotene by cyclodextrins / Yildiz Z.I., Topuz F., Kilic M.E., Durgun E., Uyar T.* // *Food Chem.* – 2023. – Vol.423. – Art. No. 136284.

Надійшла до редакції 25.01.2026  
Надійшла після виправлення 26.03.2026  
Прийнята до публікації 30.03.2026  
Опублікована 28.04.2026

## DEVELOPMENT OF A COMPLEX ANTIOXIDANT FOR STABILIZATION OF EMULSION SYSTEMS IN THE PRESENCE OF AN OXIDATION INITIATOR

*V.S. Kalyna<sup>a,\*</sup>, S.V. Stankevych<sup>b</sup>, O.A. Litvinenko<sup>c</sup>, M.V. Lutsenko<sup>d</sup>, I.V. Haliasnyi<sup>e</sup>, T.V. Cheremskaya<sup>b</sup>, I.S. Balandina<sup>f</sup>, L.V. Obolentseva<sup>f</sup>, A.A. Ryabev<sup>f</sup>*

<sup>a</sup> Dnipro State Agrarian and Economic University, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> State Biotechnological University, Kharkiv, Ukraine

<sup>c</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

<sup>d</sup> Taras Shevchenko Luhansk National University, Starobilsk, Poltava, Ukraine

<sup>e</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>f</sup> O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, Kharkiv, Ukraine

\* e-mail: viktoriya-kalina@ukr.net

The object of the study is the process of oxidation of the lipid phase in food emulsion systems of the «oil–water» type and the mechanisms of its inhibition under conditions of metal catalysis. The problem was the need to create an effective antioxidant agent capable of inhibiting oxidation initiated by metal ions. It was established that the intensity of emulsion oxidation has a nonlinear dependence on the concentration of Fe<sup>2+</sup> ions with a saturation effect. The limiting oxidation rate (3.21 mmol 1/2O<sub>2</sub>/kg-day) is achieved at a concentration of 2.0 ppm. The synergistic effectiveness of a complex antioxidant based on ascorbic acid and sodium citrate has been confirmed. The proposed composition with a ratio of the specified components of 1:3, respectively, with a total concentration of 0.05 wt.% provides an almost 3-fold extension of the induction period of lipid phase oxidation (up to 9.2 h compared to 3.1 h in the control sample) and a 4-fold decrease in the oxidation rate (up to 0.85 mmol 1/2O<sub>2</sub>/kg-day). The results obtained are explained by the creation of two-level protection: sodium citrate blocks chain initiation through chelation of Fe<sup>2+</sup> ions, and ascorbic acid breaks off the formed radicals. The key difference of the study is the quantitative justification of the ratio of components in the complex antioxidant, which provides a synergistic effect for the conditions of metal-induced oxidation of emulsions. It was found that the predominance of the chelating agent (sodium citrate) in the system is a decisive factor in efficiency, which distinguishes the proposed approach from traditional solutions. The results obtained open up prospects for the industrial application of the developed composition as an effective means for stabilizing emulsion products, especially prone to oxidation due to contamination of raw materials with metal ions.

**Keywords:** complex antioxidant; lipid oxidation; metal chelation; ascorbic acid; sodium citrate.

## REFERENCES

1. Kalyna V, Stankevych S, Zabrodina I, Shubina L, Chuiko M, Mikheeva O, et al. Development of the composition of an oxidation-stable dressing with high nutritional value. *East Eur J Enterprise Technol.* 2024; 1(11(127): 29-37. (in Ukrainian). doi: 10.15587/1729-4061.2024.296621.

2. Choe E. Roles and action mechanisms of herbs added to the emulsion on its lipid oxidation. *Food Sci Biotechnol.* 2020; 29(8): 1165-1179. doi: 10.1007/s10068-020-00800-z.

3. Aslam A, Schroen CGPH. Lipid oxidation in food emulsions: a review dedicated to the role of the interfacial area. *Curr Opin Food Sci.* 2023; 51: 101009. doi: 10.1016/j.cofs.2023.101009.

4. Mussio C, Garcia-Perez P, Moret E, Catena S, Lucini L. The role, mechanisms and evaluation of natural chelating agents in food stability: a review. *Food Chem.* 2025; 496(Part 1): 146682. doi: 10.1016/j.foodchem.2025.146682.

5. Hennebelle M, Villeneuve P, Durand E, Lecomte J, van Duynhoven J, Meynier A, et al. Lipid oxidation in emulsions: new insights from the past two decades. *Prog Lipid Res.* 2024; 94: 101275. doi: 10.1016/j.plipres.2024.101275.

6. Kunitsia E, Popov M, Gontar T, Stankevych S, Zabrodina I, Stepankova G, et al. Determination of the influence of hemp oil-based emulsion systems composition on the oxidation products content during storage. *East Eur J Enterprise Technol.* 2024; 3(6(129)): 6-13. (in Ukrainian). doi: 10.15587/1729-4061.2024.304466.

7. Parveen B, Rajinikanth V, Narayanan M. Natural plant antioxidants for food preservation and emerging trends in nutraceutical applications. *Discov Appl Sci.* 2025; 7: 845. doi: 10.1007/s42452-025-07464-6.

8. Priyanka AL, Shankar S. Comparative evaluation of the antioxidant property value of rosemary essential oil blend soy protein based edible films with varying film thickness. *Interactions.* 2024; 245: 214. doi: 10.1007/s10751-024-02055-0.

9. Stankevych S, Yakymenko-Tereshchenko N, Panasenko V, Gontar T, Zabrodina I, Kolontaievskiy O, et al. Development of a complex antioxidant for stabilization of dressing enriched with omega-3 fatty acids. *East Eur J Enterprise Technol.* 2024; 5(6(131)): 6-14. (in Ukrainian). doi: 10.15587/1729-4061.2024.311326.

10. Lingiardi N, Galante M, Spelzini D. Development of bioactive quinoa protein hydrolysate-based emulsion gels: evaluation of their antioxidant and rheological properties. *Food Biophys.* 2025; 20: 3. doi: 10.1007/s11483-024-09899-7.

11. Neshagaran E, Milani JM, Farmani J. Low-saturated structured emulsions developed using glycerol monopalmitate and gelatin. *Food Biophys.* 2025; 20: 43. doi: 10.1007/s11483-025-09933-2.

12. Jing Y, Wang R, Wen H, Xie J. Effects of water-soluble and fat-soluble antioxidant combinations in oil-in-water emulsions on the oxidative stability of walnut kernels. *Foods.* 2025; 14(11): 1967. doi: 10.3390/foods14111967.

13. Yildiz ZI, Topuz F, Kilic ME, Durgun E, Uyar T. Encapsulation of antioxidant beta-carotene by cyclodextrin complex electrospun nanofibers: solubilization and stabilization of beta-carotene by cyclodextrins. *Food Chem.* 2023; 423: 136284. doi: 10.1016/j.foodchem.2023.136284.