

УДК 664.36.022.3:621.796

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИОКСИДАНТІВ ФЕНОЛЬНОЇ ПРИРОДИ НА ГАЛЬМУВАННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ ЗБЕРІГАННІ СПРЕДІВ

Лисогор Т.А., канд. техн. наук, доцент, Могилянська Н.О., канд. техн. наук, асистент,  
Дідух Н.А., д-р техн. наук, професор, Кручек О.А., канд. техн. наук, доцент  
Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса

*В роботі наведені результати дослідження впливу фенольних сполук екстрактів чаю та кави на гальмування окислювальних процесів при зберіганні спредів.*

*The article presents results of research of influence of phenolic connections of extracts of tea and coffee on inhibition of oxidizing processes at storage of spreads.*

Ключові слова: спреди, гальмування окислювальних процесів, екстракти чаю та кави, поліфенольні сполуки, зберігання.

На фоні нестачі сировини в Україні та зниженні цін на сухе молоко, виробництво вершкового масла втратило свою рентабельність, це стало невигідним для виробника [1], тому на українському ринку з'явився новий продукт – комбіноване масло (спред). При виробництві спредів використовуються замінники молочного жиру на рослинній основі, з їх допомогою регулюється жирнокислотний склад вершкового масла. Але в процесі зберігання спредів можуть відбуватись процеси, які призводять до псування продукту і появи небажаних присмаків: картонного, металевого, олійного, сального, рибного та інших, які поєднують загальним терміном «окислений» присмак.

При зберіганні жирів, особливо в несприятливих умовах, відбуваються зміни внаслідок яких утворюється ряд хімічних сполук з неприємним смаком і запахом. Псування жиру може протікати як під впливом ферментів, так і під дією кисню повітря. Дію ферментів прискорюють підвищення вологості і температури, світло, солі металів: міді, заліза, свинцю, цинку. Розрізняють гідролітичне і окислювальне псування жиру. Вид псування залежить від складу жиру та умов його зберігання [2].

Гідроліз – це процес розпаду жиру на гліцирин і жирні кислоти. У дійсності ж гідроліз тригліциєрідів йде в три стадії: тригліциєрид → дигліциєрид + жирна кислота → моногліциєрид + жирна кислота → гліцирин + жирна кислота. Ці стадії протикають послідовно, але з різними швидкостями.

Гідроліз жиру викликає, головним чином, фермент ліпаза. Однак він може проходити і без її участі – при високій вологості і температурі зберігання в результаті впливу на жир кисню повітря і світла. Гідроліз жиру характеризується накопиченням жирних кислот. Поява в жирі при гідролітичному розпаді високомолекулярних жирних кислот, що не мають смаку і запаху, не змінює органолептичних показників продукту. Звільнення таких летких низькомолекулярних жирних кислот, як масляна, капронова, каприлова, що володіють неприємним запахом і специфічним смаком, різко погіршує органолептичні властивості масла [2].

Окислювальне псування молочного жиру протікає при низьких температурах у присутності кисню повітря та світла. При цьому відбувається глибокий розпад жиру з утворенням пероксидів, альдегідів, кетонів, оксикислот та інших сполук, яким притаманний неприємний смак і запах. Таким чином, окислення жиру супроводжується появою сторонніх небажаних присмаків, внаслідок чого, продукт набуває різні вади смаку (прогрікий, сіlosний та ін.). Оксисненню піддаються в першу чергу поліенасицені жирні кислоти, тобто найбільш біологічно цінна складова частина тригліциєрідів жиру і фосфоліпідів.

Жир окислюється шляхом вільнорадикальних ланцюгових реакцій з утворенням проміжних продуктів пероксидного типу.

Істотну роль у початковій стадії окислення грають вільні радикали, що з'являються в жирі під впливом енергії (світлою, тепловою), металів, кисню тощо. Згідно сучасних уявлень, утворення вільних радикалів, яке призводить до ініціювання ланцюгів окислення, відбувається при відриві атома гідрогену від молекули жиру або жирної кислоти  $RH = R' + H'$ . Ці радикали дуже активні і негайно вступають в реакцію з окисигеном, утворюючи пероксидні радикали  $R' + O_2 \rightarrow RO - O'$ . Пероксидні радикали, реагуючи з новою неактивною молекулою речовини, що окислюється, дають гідропероксид і новий вільний радикал  $ROO' + RH \rightarrow ROOH + R'$ . Вільний радикал, який утворився, знову реагує з киснем повітря, тобто виникає ланцюгова реакція.

Під стійкістю жирів розуміють їх здатність зберігати тривалий час високу якість. Тому стійкість жирів визначають факторами, які обмежують їх псування хімічного та біохімічного походження. Швидкість

протікання ферментативних та хімічних процесів та склад продуктів, що утворюються, залежить від хімічного складу жиру, температури зберігання, вмісту вологи тощо. На процес окислення впливають деякі хімічні речовини, які або прискорюють його (прооксиданти), або уповільнюють (антиоксиданти).

Швидкість окислення жиру збільшується при підвищенні температури, вмісту вологи, доступі окисгену, світла тощо. Сильно прискорюють окислення жиру метали змінної валентності (Cu, Fe, Co, Mn та ін.) Їх прискорююча дія полягає, по-перше, в ініціювання ланцюгів окислення, по-друге, в каталізуванні процесу розпаду гідропероксидів, продукти якого дають початок новим ланцюгам окислення. Метали проявляють прооксидантну дію тільки при низькому їх вмісті, а при високих концентраціях вони можуть обривати ланцюги окислення і уповільнювати окислення жиру.

Найбільшими антиоксидантними властивостями володіють флавоноли та катехіни.

Таким чином, антиоксидантна активність фенольних сполук пояснюється двома обставинами:

1) фенольні сполуки зв'язують іони важких металів у стійкі комплекси, тим самим позбавляючи останніх їх каталітичної дії;

2) вони є акцепторами вільних радикалів, що створюються при аутооксидації (тобто, фенольні сполуки здатні гасити вільнорадикальні процеси) [3].

Аналіз літературних джерел щодо вмісту поліфенольних речовин у різних рослинах показав, що чай зелений і чорний, кава зелена і чорна мають високий вміст катехінів і флаванолів, які характеризуються високою антиокислювальною активністю. Але, на наш погляд, антиокислювальні можливості цих продуктів для гальмування окислювальних процесів при зберіганні жирів недостачно вивчені.

Тому, досить актуальною є задача вивчення впливу рослинних антиоксидантів фенольного походження (екстракти чаю зеленого і чорного, кави зеленої і чорної) на процес окислення спредів з метою розробки науково-обґрунтованих технологічних заходів щодо їх використання.

**Метою роботи** є дослідження впливу антиоксидантів фенольної природи, які містяться в екстрактах чаю (зеленого і чорного) та кави (зеленої та чорної), на гальмування окислювальних процесів при зберіганні спредів.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі задачі:

- вибір способу прискореного окислення жирів;
- дослідження процесу прискореного окислення спредів з різними добавками антиоксидантів;
- надання рекомендацій щодо підвищення стійкості до окислення спредів за рахунок внесення антиоксидантів.

Для проведення дослідів був виготовлений спред з масовою часткою жиру  $73 \pm 0,5\%$  із вершків та замінника молочного жиру «Делікон».

В вершках визначали масову частку жиру, нормалізували їх знежиреним молоком до 40 % жирності, пастеризували при температурі  $98 \pm 2^{\circ}\text{C}$  без витримування, додавали знежирене молоко та ЗМЖ «Делікон» відповідно до рецептури.

Далі суміш розмішували до однорідної маси, охолоджували до температури ( $10 \dots 12^{\circ}\text{C}$ ), та залишали у холодильнику при температурі ( $4 \dots 5^{\circ}\text{C}$ ) для фізичного визрівання. Фізичне визрівання сприяє пригніченню розвитку залишкової мікрофлори, збереженню смаку та запаху вершків набутих при пастеризації та інтенсивному отвердінню тригліцидів молочного жиру. Метою цієї операції перевести частину жиру  $32 \dots 35\%$  у твердий стан. При цьому вершки з емульсії переходят у емульго-сусpenзію. Всередині жирової кульки з'являється твердий жир, завдяки чому вона змінює свою форму, оболонка стає тоншою та легше руйнується при подальшому збиванні. Після визрівання суміш збивали. Водні екстракти чаю і кави додавали при збиванні спреду після утворення масляного зерна і вилучення маслянки, у «критичній» точці, коли вміст вологи у напівфабрикаті мінімальний. Вносили водні екстракти у зерно у кількості 2, 4, 6, 8, 10 %. Для отримання спреду одинакового хімічного складу відповідно добавляли до зразків 8, 6, 4, 2  $\text{cm}^3$  води.

Екстракти чаю (зеленого і чорного) і кави (зеленої і чорної) готовили наступним чином: 10 г чаю і кави заливали  $90 \text{ cm}^3$  окропу і витримували на водяній бані при  $100^{\circ}\text{C}$  5 хв., охолоджували і фільтрували. В екстракті визначали вміст таніно-катехінового комплексу, катехінів, флавонолів, лейкоантоціанів.

У спреді визначали вміст вологи, СЗМЗ, вміст жиру, кислотне та перекисне числа, органолептичні показники.

Контрольним зразком був спред без екстрактів чаю і кави, у який для досягнення вмісту жиру 73 % впрацювали виділену плазму.

Для дослідження прискореного окислення жирів існує кілька способів:

1. При температурі  $100^{\circ}\text{C}$  та постійному продуванні повітря через жир протягом  $8 \dots 10$  год. до досягнення перекисного числа  $10 \text{ ммоль } \frac{1}{2} \text{ O}_2$ ;
2. При температурі  $100^{\circ}\text{C}$  без продування повітря;

3. При кімнатній температурі і відсутності прямих сонячних променів у відкритих чашках Петрі протягом місяця;

4. При опромінюванні інфрачервоними і ультрафіолетовими променями протягом 4 годин.

Перший і другий спосіб, на наш погляд, більш придатні для жирів, які не містять вологи. Для дослідження прискореного окислення спреду їх недоцільно використовувати, тому що спред містить до 35 % вологи і при такій високій температурі буде відбуватись розшарування продукту на водну та жирову фракцію, отже змінюватись структура продукту, а також випаровування вологи, що призведе до зміни хімічного складу спреду.

За цими причинами, третій і четвертий способи, на наш погляд, придатні для дослідження окислювальних процесів спредів, тому саме ці способи були використані у подальшій роботі.

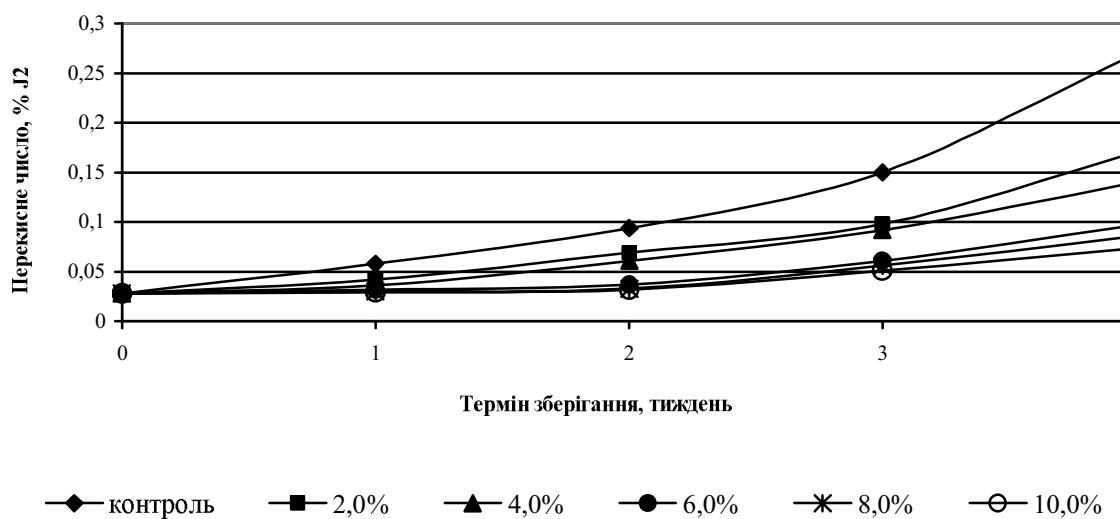
Вироблені спреди з екстрактами і контрольний зразок поміщали у чашки Петрі по 30 г товщиною шару 5 мм. Чашки у відкритому вигляді зберігали у скляній шафі протягом місяця. Досліди органолептичних і фізико-хімічних показників проводили щотижня.

Виготовлені для дослідів прискореного окислення зразки спредів (контрольного варіанту і з екстрактами чаю зеленого і чорного та кави зеленої та чорної) за фізико-хімічними показниками не відрізнялися і відповідали вимогам діючої нормативної документації України на спреди.

Дослідні зразки з екстрактами чаю і кави містили поліфенольні сполуки, які не тільки мають антиоксидантні властивості, а і підвищують біологічну цінність спреду, оскільки є біологічно активними речовинами.

У виготовлених зразках спредів в процесі зберігання визначали кислотне та перекисне числа.

На рис. 1. представлена динаміка змін пероксидного числа контрольного зразку та спредів з екстрактами зеленого чаю в процесі зберігання при кімнатній температурі.



**Рис. 1 – Динаміка змін перекисного числа контрольного зразку спреду та спредів з екстрактами зеленого чаю в процесі зберігання при кімнатній температурі**

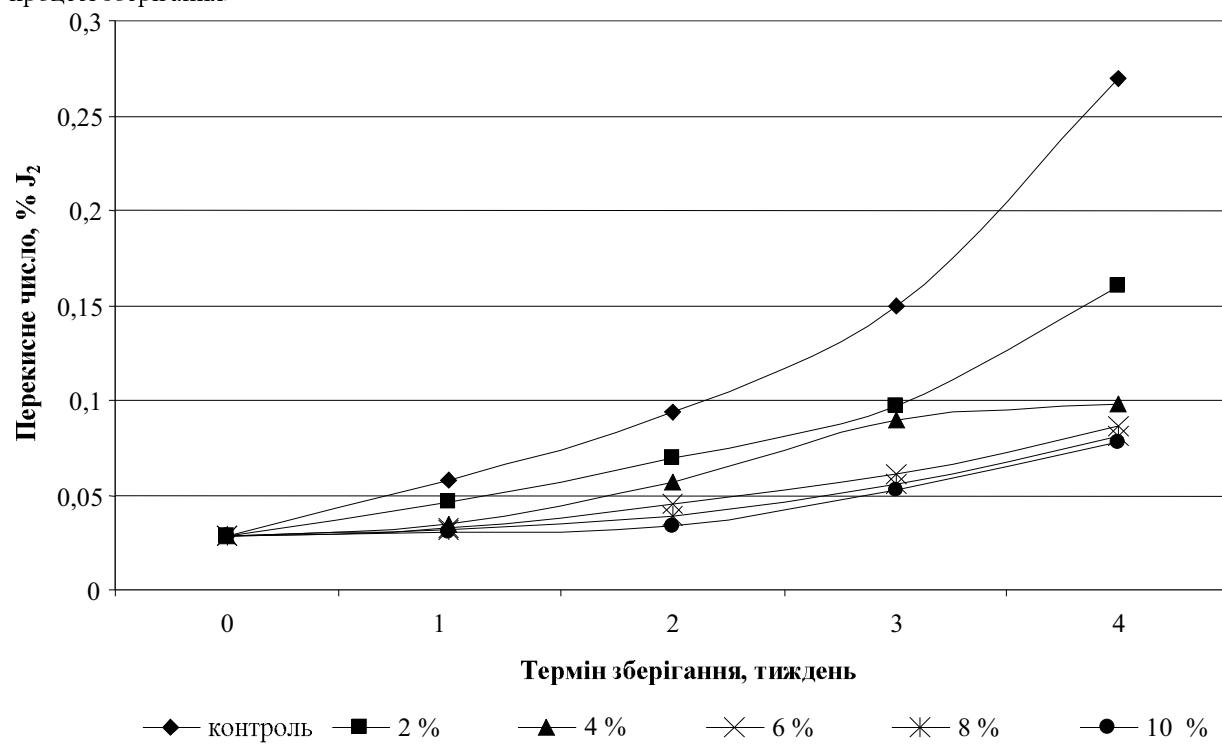
У свіжевироблених зразках спредів пероксидне число було 0,028 %  $J_2$ . В процесі зберігання при кімнатній температурі в присутності світла і відсутності прямих сонячних променів спостерігається зростання перекисного числа, що свідчить про те, що мають місце вільнорадикальні ланцюгові реакції, які супроводжуються на перших етапах утворенням перекисів і гідроперекисів. Вже через тиждень зберігання перекисне число збільшується від 0,028 до 0,058 %  $J_2$  у контрольному зразку, спред з таким числом ще залишається свіжим, але вже не підлягає зберіганню. У дослідних зразках процес окислення уповільнюється залежно від кількості екстракту. У спреді, який містить 2 % екстракту зеленого чаю, перекисне число майже не відрізняється від контрольного зразка. Зі збільшенням вмісту екстракту до 8 і 10 % процес окислення гальмується суттєво і в цих зразках майже за тиждень не зростає. Через два тижні перекисне число у контрольному зразку зростає до 0,1 %  $J_2$ . З таким значенням пероксидного числа продукт має сумнівну свіжість. В ньому змінюються органолептичні показники, з'являється сторонній запах, що свідчить про початок розпаду пероксидів. У зразках спреду з екстрактом зеленого чаю у кількості 2 і 4 % цей процес гальмується порівняно з контрольним, перекисне число складає 0,08 %  $J_2$ . Ці зразки спреду теж

набувають сумнівної свіжості. Інша картина спостерігається у зразках з вмістом екстрактів 6, 8 і 10 %, де перекисне число не досягає 0,05 %  $J_2$ . Продукт залишається ще свіжим.

На третій і четвертий тиждень відбувається подальше зростання пероксидного числа: у контрольному зразку відповідно до 0,15 і 0,27 %  $J_2$ . Перевищення пероксидного числа жиру за величину 0,1 %  $J_2$  свідчить, що жир зіпсований. Органолептична оцінка підтверджує це. Спред набуває прогріклого смаку, який може бути обумовлений вже продуктами розпаду гідроперекисів і перекисів – альдегідами, кетонами, альдо- і кетокислотами, оксикислотами та ін.

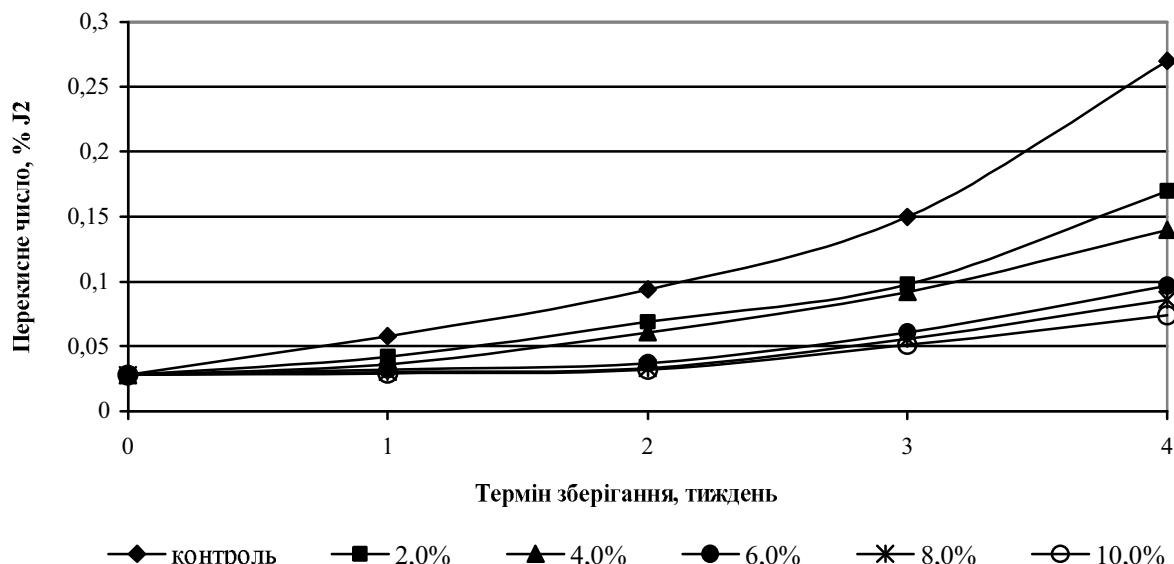
Характер змін пероксидного числа спреду з екстрактом чорного чаю аналогічний спреду з екстрактом зеленого чаю. Вміст екстракту чорного чаю 2 і 4 % уповільнює процес окислення, але у більшій мірі це відбувається при додаванні 6, 8 і 10 %. Так, вже через два тижні зберігання, коли контрольний зразок досягнув значення пероксидного числа 0,1 % і став зіпсованим, у зразках з вмістом екстракту понад 6 % жир ще залишався свіжим. Тільки через три тижні значення пероксидного числа у цих зразках наблизилось до мінімальної величини, що характеризує сумнівну свіжість. Через чотири тижні зберігання при кімнатній температурі значення пероксидного числа в цих зразках не перевищувало 0,7...0,8 %. В зразках з'явився ледь відчутний сторонній запах. Зразки спреду з вмістом екстракту чорного чаю 2 і 4 % вже через два тижні зберігання мали сумнівну свіжість, а через три тижні зразок з вмістом 2 % екстракту чорного чаю був зіпсованим. В ньому, як і контрольному зразку, відчувався запах зіпсованого продукту.

На рис.2 представлена динаміка змін перекисного числа зразків спреду з екстрактами зеленої кави в процесі зберігання.



**Рис. 2. Динаміка змін перекисного числа контрольного зразку спреду та спредів з екстрактами зеленої кави в процесі зберігання при кімнатній температурі**

Порівнюючи в процесі зберігання протягом 4 тижнів перекисне число дослідних зразків з контрольним, слід зазначити, що поліфенольні сполуки зеленої кави, а це насамперед хлорогенова кислота, мають антиокислювальну дію. До того ж, вміст екстракту 2 і 4 % у меншій мірі гальмує процес окислення і вже через два тижні зберігання ці продукти набули сумнівної свіжості, в той час як спреди, що містять 6, 8 і 10 % екстракту зеленої кави за цей час ще зберігали свіжість, тільки через три тижні стали сумнівної свіжості. В той час як перші два дослідні зразки (2 і 4 %) через три тижні вже були зіпсовані, перекисне число в них перевищувало 0,1 %. Через чотири тижні зберігання зразки з екстрактом зеленої кави понад 6 % мали перекисне число до 0,1 %, отже набули сумнівної свіжості.



**Рис.3 – Динаміка змін перекисного числа контрольного зразку та зразків спредів з екстрактом чорної кави в процесі зберігання при кімнатній температурі**

Зміна пероксидного числа спреду з екстрактом чорної кави аналогічний спреду з екстрактом зеленої кави (рис. 2 та 3). У більшій мірі уповільнення процесу окиснення відбувається при додаванні чорної кави у кількості 6, 8 і 10 %, ніж 2 і 4. Так, вже через два тижні зберігання, коли контрольний зразок досягнув значення пероксидного числа 0,1 % і набув сумнівної свіжості, у зразках з вмістом екстракту понад 6 % жир ще залишався свіжим. Тільки через три тижні значення перекисного числа у цих зразках стали більше 0,06 % J<sub>2</sub>, що характеризує сумнівну свіжість. Через чотири тижні зберігання при кімнатній температурі значення перекисного числа вже наблизились до 0,1 % J<sub>2</sub>. В зразках з'явився сторонній запах. Зразки спреду з вмістом екстракту чорної кави 2 і 4 % вже через два тижні зберігання мали сумнівну свіжість, а через три тижні зразки вже були зіпсовані. В них, як і контрольному зразку, відчувався запах зіпсованого продукту.

Кислотне число характеризує процес ферментативного або неферментативного гідролізу жиру. Розпад жиру з утворенням жирних кислот може сприяти прискоренню процесу окиснення, тому що в першу чергу окислюються вільні, не зв'язані у тригліциди кислоти. Саме тому у всіх дослідних зразках визначали кислотне число.

Кислотне число свіжовиробленого спреду в контрольному зразку і зразках з екстрактом зеленого чаю у кількостях від 2 до 10 % з інтервалом у 2 % складало 1,01...1,3 мг KOH, або 1,8 °K.

Через тиждень зберігання при кімнатній температурі кислотне число у контрольному зразку збільшилось і досягло величини 1,48 мг KOH, або 2,64 °K. У дослідних зразках з екстрактом зеленого чаю, незалежно від кількості екстракту, кислотне число за той же термін зберігання майже не відрізнялось від контрольного зразка і складало від 1,40 до 1,46 мг KOH (відповідно 2,5 і 2,6 °K). Незважаючи на збільшення кислотного числа, яке свідчить про накопичення вільних кислот, в продукті не спостерігалось змін органолептичних показників.

Через два тижні зберігання кислотне число збільшилось до 2,68 мг KOH (4,8 °K) у контрольному зразку. Майже таке значення кислотного числа визначено у дослідному зразку з 2 % екстракту зеленого чаю і незначно нижче (2,5 мг KOH або 4,45 °K) у дослідних зразках з 6, 8 і 10 % екстракту зеленого чаю.

Через три тижні зберігання в усіх зразках спостерігалось подальше збільшення кислотного числа до 3, 25 мг KOH (5,8 °K) у контрольному зразку і дослідному з вмістом екстракту 2 %. Усі інші дослідні зразки мали кислотне число того ж порядку (3, 15 мг KOH).

Через чотири тижні зберігання у контрольному зразку кислотне число досягло 4, 6 мг KOH (8,2 °K) і незначно нижче 4,5 мг KOH (до 8 °K) в усіх зразках з екстрактом зеленого чаю.

Таким чином, при зберіганні зразків спреду (як контрольного так і з екстрактом зеленого чаю) при кімнатній температурі і відсутності прямих сонячних променів у відкритих чашках Петри відбувається гідроліз жиру, про що свідчить кислотне число. Процес йшов майже з однаковою швидкістю в контро-

льному зразку та у зразках з екстрактами. Пояснюється це тим, що антиоксиданти гальмують процеси окиснення, обривають вільнорадикальні ланцюгові реакції, а на гідроліз ацилгліцеридів не впливають.

При зберіганні спредів при кімнатній температурі спостерігається збільшення кислотного числа. Через тиждень воно збільшилось у контрольному зразку від 1,01 мг KOH (1,8 °К) до 1,45 мг KOH (2,6 °К), а у дослідних зразках – до 1,35...1,4 мг KOH. Подальше зберігання при температурі біля 20 °С супроводжувалось підвищеннем вмісту вільних жирних кислот, на другому тижні до 2, 1 мг KOH у контрольному зразку і до 2 мг KOH у зразках спреду з екстрактом чорного чаю, на третьому – кислотне число у контрольному зразку перевищило 2, 5 мг KOH, а у дослідних з вмістом екстракту чорного чаю 4, 6, 8 і 10 % досягло значення 2,35 мг KOH; на четвертому тижні у контрольному перевищило 3,5 мг KOH, а у дослідних – майже досягло цієї величини.

Порівнюючи динаміку змін кислотного числа спреду з екстрактом зеленого і чорного чаю, слід зауважити, що на швидкість гідролізу жиру не впливає вид екстрагенту.

В процесі зберігання зразків спреду з екстрактом зеленої кави відбувається розщеплення ацилгліцеридів, що супроводжується збільшенням кислотного числа. Через тиждень зберігання воно в усіх зразках було майже на одному рівні і складало 1,38...1,46 мг KOH. При зберіганні протягом наступних трьох тижнів відбувалось подальше збільшення кислотного числа, на другому тижні – до 2,5 ...2,6 мг KOH, на третьому – до 3,2...3,3 мг KOH, на четвертому – до 4,4...4,6 мг KOH.

Як свідчать дані, процес зберігання зразків спреду з екстрактом супроводжується накопиченням вільних жирних кислот. Практично поліфеноли чорної кави не гальмують гідроліз тригліцеридів. Як в контрольному варіанті, так і дослідних зразках кожного тижня збільшується кислотне число і його значення знаходяться майже на одному рівні. За чотири тижні кислотне число збільшилось у 4,5 рази. Характер змін кислотного числа у зразках спреду з екстрактом чорної кави аналогічний характеру змін в зразках спреду з екстрактом зеленої кави.

Слід зазначити, що в усіх дослідних зразках, незалежно від виду екстракту, кислотне число несуттєво менше за контрольний зразок. Це може бути пов'язане з наступним. Відомо, що процес гідролізу може іти як ферментативним шляхом під дією ліпаз, так і хімічним – під дією високих температур, вологи і т.і. В наших дослідах температура не перевищувала 20 °С, тому можна припустити, що процес відбувався ферментативним шляхом. Очевидно, поліфеноли, які присутні в екстрактах чаю і кави, маючи бактерицидні властивості, гальмували дію ліполітичних ферментів.

## Висновки

1. Внесення екстрактів чаю і кави у спреди в концентрації від 2 до 10 % гальмує процес прискореного окислення при кімнатній температурі у різному ступені.

2. Встановлено, що концентрація екстрактів чаю і кави 6 % є раціональною, оскільки перекисне число спредів з таким вмістом екстрактів суттєво нижче за перекисне число з вмістом 2 і 4 % і незначно відрізняється від перекисного числа спредів з вмістом 8 і 10 %.

3. Несуттєво вищу антиокислювальну активність мають екстракти зеленої кави і чорного чаю. Так, за перекисним числом спред з вмістом екстракту зеленої кави і чорного чаю 6 % протягом трьох тижнів залишався свіжим. В той же час контрольний зразок після двох тижнів зберігання при кімнатній температурі був зіпсованим. Антиоксиданти фенольної природи здатні гальмувати окислювальні процеси при зберіганні спредів.

4. Встановлено, що в процесі прискореного окислення при кімнатній температурі відбувається гідроліз жиру, кислотне число в контрольному і дослідних зразках змінюється майже в однаковій мірі.

## Література

1. Викторова, Е.В. Спреды – современные жировые продукты, особенности их химического состава и перспективы использования/ Е.В. Викторова, С.Н. Кулокова// Масложировая промышленность-2007- №1-С.4-5.
2. Горбатова, К.К. Химия и физика молока: Учебник для вузов.-СПб.:ГИОРД, 2003. – 288 с.
3. Gordon, M. H. Antioxidant activity of flavonoids isolated from licorice: 85 th AOCS Annu. Meet and Expo, Atlanta, Ga, May 8-12, 1994 // Inform: Int. New Fats, Oils and Relat. Mater. - 1994. - Vol.5, №4. - P. 519.