

полихлорированных бифенилов) с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором. Доказано, что для анализа нелетучих соединений целесообразно использование высокоэффективной жидкостной хроматографии. Показано, что осуществление мониторинга методом скрининга даёт возможность выявлять стойкие загрязнители окружающей среды (экоотоксикантов), которые могут попадать в пищевые продукты.

**Ключевые слова:** скрининг, экоотоксиканты, пестициды, полициклические ароматические углеводороды, критичные точки, масличное сырьё, масла, жиры.

**The methodology of screening of residual quantities of ecotoxicants in raw materials, oils and fats/ I. V. Levchuk //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.116-123. Bibliogr.: 10. ISSN 2079-5459**

In the article the results of studies of samples of oils fats, and raw materials for their production, for presents of ecotoxicants such as pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls with using of gas chromatograph with mass-selective detector are presented. It is confirmed that the using of gas chromatography with selective detector for quanification of volatle compounds is reasonable. It is proven that the using of high-efficiency liquid chromatography for analysis of non-volatile compounds is preferable.

It is shown that monitoring by mean of screening of makes it possible to detect sable pollutants of environment (ecotoxicants) that can gat into a food products.

**Keywords:** screening, ecotocsicants, pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, critical points, oils, fats, raw materials.

УДК [637.28:66-916.1]:66.022.3.097.8

*Н. О. МОГИЛЯНСЬКА*, канд. техн. наук, доц., ОНАХТ, Одеса

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АНТИОКСИДАНТІВ НА ГАЛЬМУВАННЯ ОКИСЛЮВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ В СПРЕДАХ**

Проведені дослідження впливу антиоксидантів фенольної природи, отриманих з екстрактів чаю та кави, на гальмування окислювальних процесів при зберіганні спредів.

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

**Вступ.** На фоні нестачі сировини в Україні та зниженні цін на сухе молоко виробництво вершкового масла втратило свою рентабельність, це стало не вигідним для виробника [1], тому на українському ринку у продажі з'явився новий продукт – комбіноване масло. При виробництві спредів використовуються заміники 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

© Н. О. МОГИЛЯНСЬКА, 2014

псування жиру. Вид псування залежить від складу жиру та умов його зберігання [2]. 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).

Найбільшими антиоксидантними властивостями володіють флавоноли та катехіни [3]. 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 – 5].

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 недостатньо вивчені.

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

**Мета роботи.** 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.

**Методика експериментів.** Для проведення дослідів був виготовлений спред з масовою часткою жиру  $73 \pm 0,5$  % із вершків та замітника молочного жиру (ЗМЖ) «Делікон».

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

Далі суміш розмішували до однорідної маси, охолоджували до температури  $10 \pm 2$  °C, та залишали у холодильнику при температурі  $4 \pm 2$  °C для фізичного визрівання. Метою цієї операції є переведення частини жиру  $34 \pm 2$  % у твердий стан. При цьому вершки з емульсії переходять у емульго-суспензію. 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 однакового хімічного складу відповідно добавляли до зразків 8, 6, 4, 2 см<sup>3</sup> води.

Екстракти чаю (зеленого і чорного) і кави (зеленої і чорної) готували наступним чином: 10 г чаю і кави заливали 90 см<sup>3</sup> окропу і витримували на

водяній бані при 100 °С 5 хв., охолоджували і фільтрували. В екстракті визначали вміст таніно-катехінового комплексу, катехінів, флавонолів, лейкоантоціанів.

У спреді визначали вміст вологи, сухий знежирений молочний залишок, вміст жиру, кислотне та перекисне числа, органолептичні показники.

Контрольним зразком був спред без екстрактів чаю і кави з масовою часткою жиру 73 %.

Для дослідження окислювальних процесів спредів був використаний спосіб окислення при кімнатній температурі і відсутності прямих сонячних променів у відкритих чашках Петрі протягом місяця.

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 відрізнялись 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.

**Дослідження процесу прискореного окислення спреду з різними добавками антиоксидантів.** На рис. 1. представлена динаміка змін перексидного числа контрольного зразку та спредів з екстрактами зеленого чаю в процесі зберігання при кімнатній температурі

У зразках спредів перекисне число було 0,028 %  $J_2$ . В процесі зберігання при кімнатній температурі в присутності світла і відсутності прямих сонячних променів спостерігається зростання перексидного числа, що свідчить про те, що мають місце вільнорадикальні ланцюгові реакції, які супроводжуються на перших етапах утворенням перекисей і гідроперекисей. 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

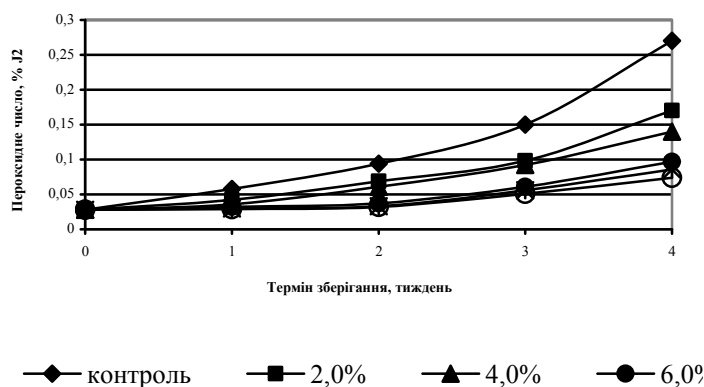


Рис. 1 – Динаміка змін перексидного числа контрольного зразку спреду та спредів з екстрактом зеленого чаю в процесі зберігання при кімнатній температурі

до 8 і 10 % процес окислення гальмується суттєво і в цих зразках майже за тиждень не зростає. Через два тижні пероксидне 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 пероксидне число не досягає 0,05 %  $J_2$ . Продукт залишається ще свіжим.

На третій і четвертий тиждень відбувається подальше зростання пероксидного числа. Перевищення пероксидного числа жиру за величину 0,1 %  $J_2$  свідчить, що жир зіпсований. Органолептична оцінка підтверджує це. Спред набуває прогірклого смаку, який може бути обумовлений вже продуктами розпаду гідроперекисей і перекисей – альдегідами, кетонами, альдо- і кетокислотами, оксикислотами та ін.

Характер змін пероксидного числа спреду з екстрактом чорного чаю (рис. 2) аналогічний спреду з екстрактом зеленого чаю.

Вміст екстракту чорного чаю 2 і 4 % уповільнює процес окиснення, 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.

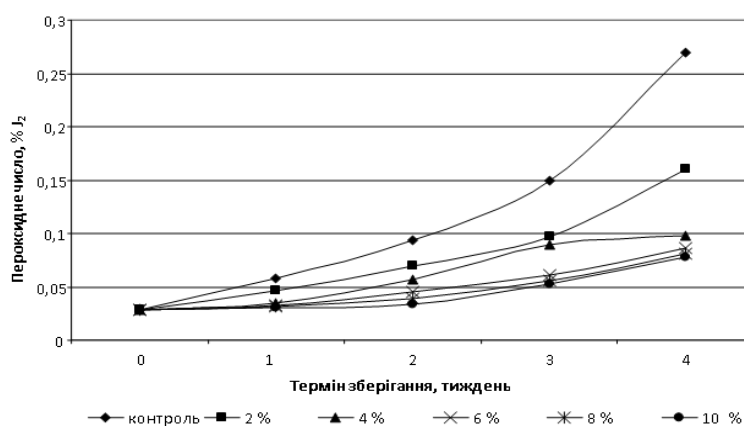


Рис. 2 – Динаміка змін пероксидного числа контрольного зразку спреду та спредів з екстрактом чорного чаю в процесі зберігання при кімнатній температурі

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. 3 представлена динаміка змін пероксидного числа зразків спреду з екстрактом зеленої кави в процесі зберігання. Порівнюючи в процесі зберігання протягом 4 тижнів пероксидне число дослідних зразків з контрольним, слід зазначити, що поліфенольні сполуки зеленої кави, а це насамперед хлорогенова

кислота, мають антиокислювальну дію.

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, пероксидне 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 сумнівну свіжість.

Зміна пероксидного числа спреду з екстрактом чорної кави аналогічний спреду з екстрактом зеленої кави. 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 пероксидного числа у цих зразках стали більше 0,06 %  $J_2$ , що характеризує сумнівну свіжість. Через чотири тижні зберігання при кімнатній температурі значення пероксидного числа вже наближались до 0,1 %  $J_2$ . 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 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 окислення, тому що в першу чергу окислюються вільні, не зв'язані у тригліцериди, кислоти. Саме тому визначали у всіх зразках кислотне число.

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

Через тиждень зберігання при кімнатній температурі кислотне число у контрольному зразку збільшилось і досягло величини 1,48 мг КОН, або 2,64 °К. 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 КОН (відповідно 2,5 і 2,6 °К). 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 КОН (4,8 °К) у контрольному зразку. Майже таке значення кислотного числа визначено у

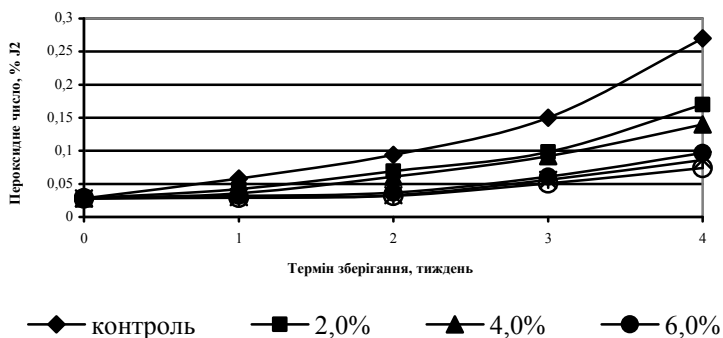


Рис. 3 – Динаміка змін пероксидного числа контрольного зразку та зразків спредів з екстрактом зеленої кави в процесі зберігання при кімнатній температурі

дослідному зразку з 2 % екстракту зеленого чаю і незначно нижче (2,5 мг КОН або 4,45 °К) 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 КОН (5,8 °К) у контрольному зразку і дослідному з вмістом екстракту 2 %. Усі інші дослідні зразки мали кислотне число того ж порядку (3,15 мг КОН).

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

Таким чином, при зберіганні зразків спреду при кімнатній температурі і відсутності прямих сонячних променів у відкритих чашках Петри відбувався гідроліз жиру, про що свідчить кислотне число. Процес йшов майже з однаковою швидкістю, що в контрольному зразку, що в зразках з екстрактами. Пояснюється це тим, що роль антиоксидантів полягає у тому, що вони гальмують процеси окислення, обриваючи вільнорадикальні ланцюгові реакції, а на гідроліз ацилгліцеридів не впливають.

Порівнюючи динаміку змін кислотного числа спреду з екстрактом зеленого і чорного чаю, слід зазначити, 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 КОН. При зберіганні протягом наступних трьох тижнів відбувалось подальше збільшення кислотного числа, на другому тижні – до 2,5 ...2,6 мг КОН, на третьому – до 3,2...3,3 мг КОН, на четвертому – до 4,4...4,6 мг КОН.

Як свідчать наведені дані, процес зберігання зразків спреду з екстрактом чорної кави супроводжується накопиченням вільних жирних кислот. Практично поліфеноли 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. Очевидно, поліфеноли, які присутні в екстрактах чаю і кави, маючи бактерицидні властивості, гальмували дію ліполітичних ферментів.

**Висновки.** Внесення екстрактів чаю і кави у спреду в концентрації від 2 до 10 % гальмує процес прискореного окислення при кімнатній температурі у різному ступеню. Встановлено, що концентрація екстрактів чаю і кави 6 % є раціональною, оскільки пероксидне число спредів з таким вмістом екстрактів суттєво нижче за пероксидне число з вмістом 2 і 4 % і незначно відрізняється від пероксидного числа спредів з вмістом 8 і 10 %. Несуттєво вищу антиокислювальну активність мають екстракти зеленої кави і чорного чаю. Так, за пероксидним числом спред із 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. Встановлено, що в процесі прискореного окислення при кімнатній температурі відбувається гідроліз жиру, кислотне число в контрольному і дослідних зразках змінюється майже в однаковій мірі.

**Список літератури:** 1. Кулакова, С. Н. Спреды – современные жировые продукты, особенности их химического состава и перспективы использования [Текст] / С. Н. Кулакова, Е. В. Викторова // Масложировая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 4 – 5. 2. Горбатова, К. К. Химия и физика молока: Учебник для вузов [Текст]. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 288 с. 3. Gordon, M. H. Antioxidant activity of flavonoids isolated from licorice [Text] // Journal of Agriculture and Food Chemistry. – 1995. – Vol. 43, № 4. – P. 1784 – 1788. 4. Hollman, P. C. H. Bioavailability of favonoids from tea [Text] / P. C. H. Hollman, L. B. M. Tijburg, C. S. Yang // Food Science and Nutrition. – 1997. – V. 37. – P. 719 – 738. 5. Harborne, J. B. Advances in flavonoid research since 1992 [Text] / J. B. Harborne, C. A. Williams // Phytochemistry. – 2000. – V. 55. – P. 481 – 504.

**Bibliography (transliterated):** 1. [Kulakova, S. N.](#), [Viktorova, E. V.](#) (2007). Spreads – modern fat products, especially their chemical composition and prospects. Oil Ind., 1, 4-5. 2. [Gorbatova, K. K.](#) (2003). Chemistry and physics of milk: Textbook for Universities. St.P.: GIORD, 2003. 3. [Gordon, M. H.](#) (1995). Antioxidant activity of flavonoids isolated from licorice. Journal of Agriculture and Food Chemistry, V. 43, 4, 1784 – 1788. 4. [Hollman, P. C. H.](#), [Tijburg, L. B. M.](#), [Yang, C. S.](#) (1997). Bioavailability of favonoids from tea. Food Science and Nutrition, V. 37, 719 – 738. 5. [Harborne, J. B.](#), [Williams, C. A.](#) (2000). Advances in flavonoid research since 1992. Phytochemistry, V. 55, 481 – 504.

*Надійшла (received) 07.03.2014*

УДК [637.28:66-916.1]:66.022.3.097.8

**Дослідження впливу антиоксидантів на гальмування окислювальних процесів в спредах/ Могилянська Н. О.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 17 (1060).– С.123-129 . – Бібліогр.: 5 назв. ISSN 2079-5459

Проведені дослідження впливу антиоксидантів фенольної природи, отриманих з екстрактів чаю та кави, на гальмування окислювальних процесів при зберіганні спредів.

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

В роботі приведені результати досліджень впливу фенольних сполук екстрактів чаю та кави на гальмування окислювальних процесів при зберіганні спредів.

**Ключевые слова:** спреды, торможение окислительных процессов, экстракты чая и кофе, полифенольные соединения, хранение.

**Research of the antioxidant's influence on the inhibition of oxidative processes in the spreads / Mohylianska N./** //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New decisions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.123-129. Bibliogr.: 5. ISSN 2079-5459

In the thesis presents the results of studies of the effect of phenolic compounds extracts of tea and coffee on the inhibition of oxidative processes during storage spreads.

**Keywords:** spreads, inhibition of oxidative processes, tea and coffee extracts, polyphenolic compounds, storage.