

*Методом гальваностатичної кулонометрії визначено загальну антиоксидантну ємність мармеладу желейно-фруктового та маршмеллоу з рослинними добавками з яблук, айви, винограду, гарбуза, моркви, шипшини, обліпихи, суданської троянди, чорноплідної горобини, отриманих за криогенними технологіями. На підставі розрахунків, які базуються на адитивній схемі, показано, що функціональні властивості виробів обумовлені антиоксидантними властивостями введених добавок*

*Ключові слова: антиоксидант, кулонометрія, рослинна добавка, криогенна технологія, криопаста, криопорошок, мармелад, маршмеллоу*

*Методом гальваностатической кулонометрии определена общая антиоксидантная емкость мармелада желейно-фруктового и маршмеллоу с растительными добавками из яблок, айвы, винограда, тыквы, моркови, шиповника, облепихи, суданской розы, черноплодной рябины, полученных по криогенным технологиям. На основании расчетов по аддитивной схеме показано, что функциональные свойства изделий определяются антиоксидантными свойствами введенных добавок*

*Ключевые слова: антиоксидант, кулонометрия, растительная добавка, криогенная технология, криопаста, криопорошок, мармелад, маршмеллоу*

УДК 664.858

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.73546

# ВИЗНАЧЕННЯ АНТИОКСИДАНТНОЇ ЄМНОСТІ МАРМЕЛАДУ ТА МАРШМЕЛОУ

С. М. Губський

Кандидат хімічних наук, доцент\*\*

E-mail: s.gubsky@hduht.edu.ua

М. В. Артамонова

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: artamonova\_maya@hduht.edu.ua

Н. В. Шматченко

Аспірант\*

E-mail: shmatchenko\_nat@hduht.edu.ua

І. С. Пілюгіна

Старший викладач\*\*

E-mail: inna.piliugina@ukr.net

О. Ф. Аксьонова

Кандидат технічних наук, доцент\*\*

E-mail: aksenova@hduht.edu.ua

\*Кафедра технології хліба, кондитерських, макаронних виробів та харчоконцентратів\*\*\*

\*\*Кафедра хімії, мікробіології та гігієни харчування\*\*\*

\*\*\*Харківський державний університет харчування та торгівлі

вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

## 1. Вступ

Згідно результатів досліджень у галузі медицини, які проводились протягом останніх років, однією з основних причин зміни патологічних станів у людському організмі, які викликають розвиток багатьох хвороб та ведуть до передчасного старіння, є надлишковий рівень вмісту вільних кисневих радикалів [1–3]. Їх постійний підвищений вміст у міжклітинних і внутрішньоклітинних біологічних рідинах створює умови для розвитку оксидантного стресу, який з біохімічної точки зору виражається в окисненні стінок судин, білків, ДНК, ліпідів [4].

Шкідливий вплив вільних радикалів можна зменшити за рахунок регулярного вживання натуральних харчових продуктів, таких як фрукти, овочі, рослинна сировина тощо. Інше джерело антиоксидантів – це функціональні харчові продукти, створені з додаванням натуральних добавок. Благотворний вплив природних добавок на здоров'я людини обумовлений наявністю в них природних фенолів і поліфенолів, які здатні обривати ланцюгові вільно-радикальні реакції окиснення [5, 6]. Фенольні сполуки об'єднують декілька класів хімічних сполук, серед яких особливе місце займають флавоноїди – найважливіші природні антиоксиданти. Синтез зазначених структур у живих організмах неможливий.

У зв'язку з цим, створення функціональних продуктів з різноманітними рослинними добавками як профілактичних засобів у програмах антиоксидантного захисту населення є актуальним завданням.

## 2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

Кондитерські вироби, зокрема мармелад желейно-фруктовий (МЖФ) та маршмеллоу, користуються високим попитом у населення, особливо у дітей, завдяки приємному смаку та яскравому кольору. Проте вони не завжди відповідають сучасним вимогам споживачів за якістю, оскільки не містять або містять у незначних кількостях такі важливі компоненти харчового раціону як фенольні сполуки, вітаміни, мінеральні речовини, харчові волокна. Одним із шляхів підвищення споживчих властивостей МЖФ та маршмеллоу є створення технологій із використанням рослинних добавок у формі пюре, паст, соків, екстрактів тощо [7, 8]. Введення рослинних добавок дозволяє отримати вироби привабливого зовнішнього вигляду та яскравого кольору, з високим антиоксидантним потенціалом, підвищеною біологічною та харчовою цінністю.

Серед рослинних добавок слід виділити добавки, які одержують шляхом криогенного подрібнення си-

ровини – кріопасті та кріопорошки [9–12]. Рослинні кріодобавки є концентратом біологічно активних речовин, містять значну кількість низько- та високомолекулярних фенольних сполук, харчових волокон, вітамінів, глікозидів, органічних кислот, макро- та мікроелементів і мають антиоксидантні, імуномодулюючі властивості, а також високу забарвлюючу здатність, гарні смакові та ароматичні характеристики. Попередніми дослідженнями була встановлена можливість використання кріодобавок у технологіях борошнених виробів [13] та напівфабрикатів [14], мармеладно-пастильних виробів [15–17], морозива [18] тощо.

Розуміння ролі антиоксидантів різної природи та їх вкладів у загальний ефект є непростим завданням через складність рослинних добавок. Це пов'язано з наявністю в них декілька сотень хімічних сполук різної природи, а також необхідністю відокремлення дії кожного антиоксиданту, вивчення їх синергетичної дії. Тому для оцінки антиоксидантних властивостей виправдане використання сумарного кількісного параметру – загальної антиоксидантної ємності (ТАС – «total antioxidant capacity»), що визначає інтегральну здатність речовин бути інгібіторами процесів окиснення харчових складових [19]. Для харчових продуктів ТАС є одним з показників, що визначають їх харчову цінність та якість у цілому.

У літературних джерелах присутня деяка невизначеність щодо до використання термінів «антиоксидантна ємність» або «антиоксидантна активність» [19, 20], співставлення результатів експерименту [2, 21] та багатогранності методів визначення [22–25]. Справа в тому, що для кількісної оцінки антиоксидантної ємності в умовах *in vitro* різні автори застосовують різні індикаторні системи, використовують різні типи і нестандартизовані методики, нерідко погано відтворювані, тривалі і трудомісткі. Механізми взаємодії індикаторних систем з антиоксидантами також різні: з переносом атому водню або переносом електрону [26, 27]. Аналітичні сигнали, що формуються при цьому, характеризуються різною природою, а одержувані результати мають неоднакові розмірності, що ускладнює їх зіставлення. Крім того, не зрозумілий внесок окремих груп відновлювачів у сумарний показник антиоксидантної ємності. Вказані фактори є рушійною силою до пошуку стандартизованого методу оцінки ТАС [27].

Здатність до захоплення вільних радикалів поліфенолами та іншими антиоксидантами може вимірюватися величиною окиснення цих сполук модельними окисниками, тобто електрохімічне окиснення може бути використано при вимірюванні інтенсивності поглинання вільних радикалів. Саме цей підхід пояснює значну увагу дослідників щодо використання електрохімічних методів. Аналіз літературних джерел свідчить про можливість використання для визначення ТАС потенціометрії [28], різноманітних технік вольтамперометрії [29, 30], кулонометрії [31–33] тощо.

Серед електрохімічних методів слід відзначити метод гальваностатичної кулонометрії. Згідно аналізу літературних джерел перспективним способом визначення інтегральної антиоксидантної ємності харчових систем є спосіб, який заснований на використанні електрогенерованих титрантів, зокрема бромну [31, 32]. Це значною мірою пов'язано з механізмом передачі електронів у водному середовищі при взаємодії активних кисневмісних сполук, як основного процесу,

що визначає антиоксидантну ємність. Таким чином, використання отриманого шляхом електролізу бромну для кількісних визначень є достатньо реальним підходом. Кількісний показник, який отримують під час визначень, позначають як «бромна ТАС» – величина, що характеризує сумарну кількість антиоксидантів у харчових системах.

Багаточисельними дослідженнями доведено, що айва, яблука, морква, гарбуз, виноград, шипшина, обліпіха, чорноплідна горобина, суданська троянда та їх екстракти мають антиоксидантні, імуномодулюючі властивості, а також високу забарвлюючу здатність, гарні смакові та ароматичні характеристики [17]. Дослідження щодо антиоксидантної ємності мармеладу та маршмелу з дрібнодисперсними добавками з цієї сировини раніше не проводились. Тому, визначення цього показника за допомогою кулонометричного методу з електрогенерованим бромом дозволить надати порівняльну характеристику виробам з точки зору антиоксидантних властивостей та визначити вклад добавок у сумарну ТАС.

---

### 3. Мета та задачі дослідження

---

Метою дослідження було визначення антиоксидантної ємності мармеладу желейно-фруктового та маршмелу з дрібнодисперсними рослинними добавками, яка зумовлена водорозчинними антиоксидантами, такими як аскорбінова кислота, поліфеноли тощо, та доведення можливості створення функціонального продукту з заданою величиною антиоксидантної ємності на основі адитивної схеми розрахунку ТАС.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- визначити антиоксидантну ємність кріопаст із яблук, айви, винограду, гарбуза, моркви та кріопорошків із винограду, шипшини, обліпіхи, суданської троянди, чорноплідної горобини;
- визначити антиоксидантну ємність екстрактів кріопорошків із суданської троянди, чорноплідної горобини;
- визначити антиоксидантну ємність мармеладу желейно-фруктового та маршмелу з дрібнодисперсними рослинними добавками;
- на основі адитивної схеми визначити вклад ТАС кріодобавок у загальну ТАС виробів.

---

### 4. Матеріали та методи дослідження антиоксидантної активності рослинних добавок та готових виробів з їх використанням

---

#### 4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті

В роботі була досліджена ТАС наступних зразків:

1) Кріопасті з айви сорту «Мускатна», яблук сорту «Українські», моркви сорту «Вітамінна 6», гарбуза сорту «Новинка», винограду сорту «Ізабелла» (рис. 1). Для виготовлення кріопаст використовували зрілі плоди та овочі, які були вирощені на території України в природних умовах та були придбані в роздрібній мережі. Зразки було виготовлено в лабораторних умовах за технологією, яка передбачає кріоенне (за допомо-

гою зрідженого азоту) заморожування сировини за температури (-35...-70 °С) без використання хімічних стабілізаторів та її подальшу низькотемпературну гомогенізацію [9, 18].



Рис. 1. Кріопаста з: а – айви; б – яблук; в – моркви; г – гарбуза; д – винограду

2) Кріопорошки (ліофілізати) з обліпихи крушиновидної (*Hippophaë rhamnoides*), шипшини червоно-бурої (*Rosa rubiginosa*), винограду темних сортів (включаючи кісточку) (вказані зразки виробництва ПАТ «Кріокон», Україна) та суданської троянди (*Hibiscus Sabdariffa*), чорноплідної горобини (*Aronia melanocarpa*) (вказані зразки виробництва ПП «НВП Кріас Плюс», Україна), які отримані за технологією низькотемпературної сублімаційної сушки з подальшим низькотемпературним подрібненням (рис. 2).

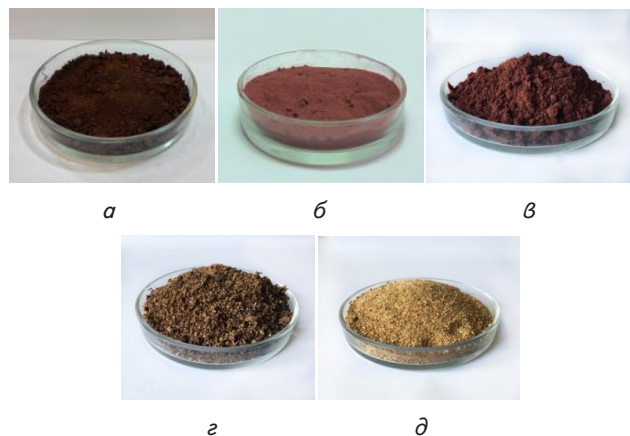


Рис. 2. Кріопорошки з: а – чорноплідної горобини; б – суданської троянди; в – винограду; г – обліпихи; д – шипшини

3) Мармелад желейно-фруктовий з рослинними кріодобавками (рис. 3. а, б), який виготовляли за технологією: пектин-цукрову суміш (1:3) розчиняли в воді при нагріванні, вводили цукор та патоку, уварювали сироп до вмісту сухих речовин 78...80 %, після цього вводили кріопасту, уварювали до вмісту сухих речовин 77...79 %, охолоджували, додавали лактат натрію, кріопорошок (якщо необхідно за рецептурою), вводили розчин лимонної кислоти та відливали у форми [34, 37].

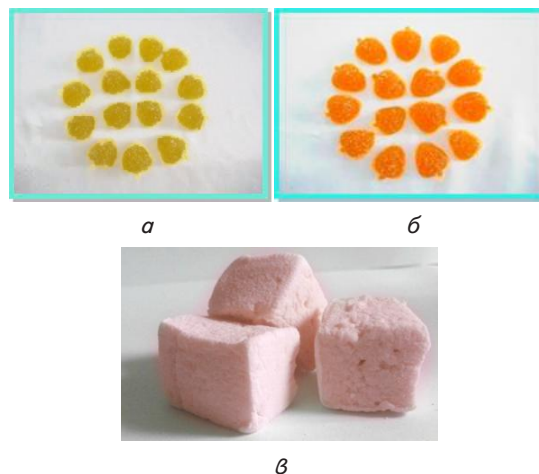


Рис. 3. Зразки: а – мармелад желейно-фруктовий із комбінованими кріопастами яблуко-морква; б – мармелад желейно-фруктовий із комбінованими кріопастами айва-гарбуз; в – маршмелову з екстрактом кріопорошку з суданської троянди

4) Маршмелову з рослинними кріодобавками (рис. 3, в). Маршмелову виготовляли за технологією, яка передбачає приготування цукрово-патокового сиропу, уварювання, змішування інгредієнтів, перше охолодження, збивання, друге охолодження, змішування з екстрактом кріопорошку з суданської троянди або чорноплідної горобини, формування, нарізання, вистоявання [34].

В експерименті використовували наступні хімічні реактиви: калій бромід «х. ч.» (Реахім, Росія), сульфатна кислота «х. ч.» (Суміхімпром, Україна), хлоридна кислота «х. ч.» (Суміхімпром, Україна), нітратна кислота «х. ч.» (Реахім, Росія), дистильована вода.

Для приготування розчинів використовували дистильовану воду з електричною провідністю 0,55 мСм/м, величина якої була виміряна за допомогою кондуктометра КЭЛ-1М2 (Аналітприбор, Грузія).

Дослідження антиоксидантної ємності рослинних добавок, їх екстрактів та мармеладно-пастильних виробів проводили методом гальваностатичного кулонометричного титрування на установці, яка складалася з наступних частин:

1) кулонометричної комірки – хімічний стакан ємністю 50 мл зі скляною мембраною, що розділяла катодне і анодне відділення;

2) генеруючої системи електродів, що складалася з платинового окисно-відновного електроду з загальною площею близько 3 см<sup>2</sup> (анод) SM29-PT9 (Yokogawa Eucora, Нідерланди) та голчатого платинового електроду (катод);

3) джерела стабілізованого струму – блок титратора Т-201М1 (ВО Аналітприбор, Грузія). Контроль величини струму здійснювали за допомогою комбінованого приладу В7-21а (Лорга, Україна) в режимі амперметра з погрешністю, яка не перебільшувала 0,1 %;

4) індикаторної системи, що складалася з платинового окисно-відновного електроду ЕПВ-1 (індикаторний електрод) та хлорсрібного електроду ЭВЛ-1МЗ.1 (електрод порівняння) (ВАТ ЗІП, Білорусь). Вимірювання електрорушійної сили електрохімічної системи

здійснювали за допомогою іономеру 692 pH/Ionmeter (Metrohm, Швейцарія) з точністю 0,1 мВ, з'єднаного з комп'ютером.

Розчин перемішували за допомогою магнітної мішалки ММ-01 (ВАТ ЗІП, Білорусь).

#### 4. 2. Методика визначення антиоксидантної ємності зразків

##### 4. 2. 1. Підготовка зразків

Визначення антиоксидантної ємності проводили в екстрактах кріопаст та кріопорошків (яблуко, айва, виноград, гарбуз, морква, шипшина, обліпіха, суданська троянда, чорноплідна горобина), розчинах мармеладу та маршмелу.

Для приготування екстрактів наважку відповідного подрібненого зразка масою 5,0–8,0 г розтирали у ступці з 10–20 мл екстрагенту та кількісно перенесли у попередньо зважену колбу на 100 мл, доводили об'єм розчину приблизно до 100 мл та зважували. В якості екстрагенту використовували водний розчин 2 % хлоридної кислоти, що пов'язано з необхідністю більш повного екстрагування, порівняно з водою, одного з антиоксидантів – аскорбінової кислоти. Як показали попередні експерименти, дане співвідношення сировина:екстрагент дозволяє найбільш повно вилучити антиоксиданти з досліджуваних зразків. Вміст колби витримували протягом 10 хв за кімнатної температури (20±2 °С), перемішували та відфільтрували під вакуумом з використанням скляного фільтру.

Зразки зважували на лабораторних вагах Balance CBA-300-0,005 (T-Scale, China) з точністю 5 мг.

##### 4. 2. 2. Визначення ТАС

Визначення ТАС досліджуваних об'єктів було засновано на кулонометричному титруванні зразків електрогенерованим бромом. Останній генерували з водного розчину 0,2 М калій броміду в 0,1 М сульфатної кислоти. Значення рН отриманого розчину контролювали на рівні 1,25 за допомогою комбінованого скляного електроду Combined LL pH glass electrode with Pt 1000 temperature sensor, № 6.0238.000 (Metrohm, Швейцарія). Ефективність кулонометричного титрування бромом була експериментально перевірена раніше [35].

Перед проведенням вимірів поверхню платинових електродів очищали згідно методики [36], а саме, витримували в наступних розчинах при робочому струмі 5 мА:

- 1) на протязі 5 хвилин в розчині 0,2 М КВг;
- 2) в розчині нітратної кислоти (співвідношення концентрованої кислоти до води 1:1) на протязі 5 хвилин;
- 3) на протязі 15 хвилин в розчині 0,2 М сульфатної кислоти. Проміж вимірами електроди тримали в розчині калій броміду.

В ході експерименту у кулонометричну комірку вносили 40 мл фонового розчину (0,2 М розчин калій броміду в 0,1 М розчині сульфатної кислоти), 0,2–5,0 г одержаних екстрактів і титрували електрогенерованим бромом за сили струму 1...10 мА. Співвідношення маси зразку та сили струму задавали виходячи з концентрації досліджуваного розчину таким чином, щоб час титрування становив 300...500 с, з однієї сторони, а з іншої, щоб густина струму на генеруючому електроді не перевищувала 5 мА/см<sup>2</sup>. Виконання вказаних умов необхідно для забезпечення експресності методики та точності виміру, пов'язаної зі 100 % виходом по струму.

Точку кінця титрування фіксували за допомогою індикаторної системи потенціометричним методом. Для цього виконували кілька послідовних процедур: попередній електроліз до певної величини електрорушійної сили в діапазоні 780–800 мВ; введення проби зразка зазначеної вище маси з началом відліку часу титрування; титрування аналіту до позначки електрорушійної сили, що дорівнювала величині в момент введення проби, з фіксацією часу титрування. Моніторинг та запис даних ходу титрування (електрорушійна сила – час) в електронному вигляді проводили за допомогою реєстратора даних ADC-10 (PicoScope Ltd., Великобританія) з використанням програмного продукту PicoLog Recorder v.5.24 (PicoScope Ltd., Великобританія), що дозволило автоматизувати первинну обробку експериментальних даних з метою визначення часу кінця титрування.

З експериментальних даних кулонометричного титрування були розраховані величини ТАС (Кл/100 г) досліджуваних об'єктів за формулою:

$$ТАС = \frac{100 \cdot I \cdot t \cdot m_e}{m_a \cdot m} \quad (1)$$

де I – сила струму, А; t – час досягнення кінцевої точки титрування, с; m – маса зразку, яку було взято для аналізу, г; m<sub>e</sub> – маса екстракту, г; m<sub>a</sub> – маса аліквоти, що використовувалась для аналізу, г.

#### 4. 3. Статистична обробка результатів

Визначення антиоксидантної ємності (ТАС) кріопаст, кріопорошків та їх екстрактів, мармеладу желеино-фруктового та маршмелу з дрібнодисперсними рослинними добавками проводили у низці паралельних визначень (n=4) з аналізом промахів за допомогою Q-тесту. Після цього розраховували середнє значення антиоксидантної ємності певного зразка, випадкові відхилення, дисперсію та стандартне відхилення, величину якого використовували для перевірки результатів на присутність промахів за більш точними критеріями.

Для оцінки відтворюваності обчислювали вибірку дисперсію середнього значення та стандартне відхилення середнього результату (S<sub>r</sub>). Величину довірчого інтервалу визначали за коефіцієнтом розподілу Стьюдента (t-розподілом) для надійності P=0,95. Отримані таким чином значення антиоксидантної ємності зразків представлено таблицях 1–3 у вигляді ТАС±ΔТАС, де ТАС – середнє значення антиоксидантної ємності зразка та ΔТАС – довірчий інтервал антиоксидантної ємності.

Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програми Excel пакету Microsoft Office 2010 та IBM SPSS Statistic v.20.

### 5. Обговорення результатів досліджень антиоксидантної ємності рослинних добавок, отриманих за криогенними технологіями, мармеладу желеино-фруктового та маршмелу

#### 5. 1. Антиоксидантна ємність кріодобавок, мармеладу та маршмелу

Результати визначення антиоксидантної ємності кріопаст та кріопорошків з рослинної сировини наведено на рис. 4, 5.

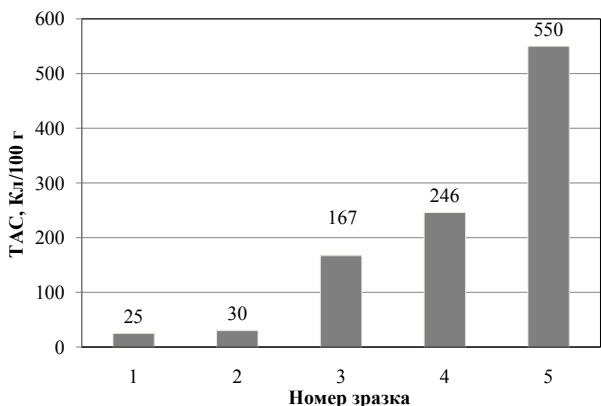


Рис. 4. Антиоксидантна ємність кріопаст з: 1 – гарбуза, 2 – моркви, 3 – айви, 4 – яблук, 5 – винограду

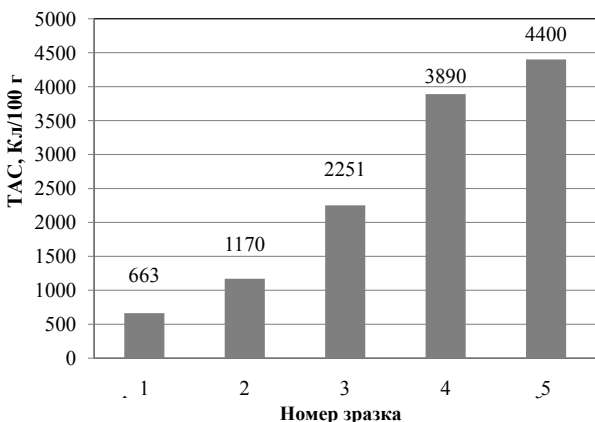


Рис. 5. Антиоксидантна ємність кріопорошків з: 1 – винограду, 2 – чорноплідної горобини, 3 – суданської троянди, 4 – обліпихи, 5 – шипшини

Як видно з рис. 4, антиоксидантна ємність кріопаст із гарбуза та моркви найменша. Це пояснюється тим, що метод дозволяє визначити антиоксидантну ємність, обумовлену наявністю тільки водорозчинних антиоксидантів. Для кріопаст із айви та яблука ця величина становить 167 та 246 Кл/100 г відповідно. Значення ТАС кріопаст з айви та яблука співставні, що пояснюється приблизним вмістом основних антиоксидантів, насамперед аскорбінової кислоти та поліфенолів [16]. Значення ТАС кріопаст з винограду на рівні 550 Кл/100 г. Це пояснюється високим вмістом антоціанових речовин – 5 г/100 г. У той же час, вміст аскорбінової кислоти у всіх зразках знаходиться в межах 15–30 мг/100 г та вносить приблизно однаковий вклад в сумарну ТАС.

Для кріопорошків ТАС збільшується в ряду: виноград<чорноплідна<горобина<суданська троянда<обліпиха<шипшина від 663 до 4400 Кл/100 г. Основний вклад в ТАС перших трьох дають антоціани, для обліпихи і шипшини – вітамін С.

Визначені ТАС для 13 зразків МЖФ з різною кількістю введених кріопаст (10 %, 20 %), кріопорошків (1,5 %) та їх комбінації представлені в табл. 1. Як видно з табл. 1, найменшу бромну ТАС має мармелад з додаванням кріопаст із моркви та гарбуза. Додаткове введення кріопорошку з обліпихи дозволяє одержати вироби з достатньо вираженими антиоксидантними властивостями. ТАС виробів збільшується у 10 разів.

Аналогічна ситуація спостерігається під час введення до складу виробів кріопаст із айви або яблука у поєднанні з кріопорошком із шипшини. ТАС виробів при цьому збільшується у 3,8 та 2,6 рази.

Мармелад з кріопастою з винограду характеризується ТАС 50,9 Кл/100 г. Додаткове введення до рецептури кріопорошку з винограду дозволяє збільшити ТАС виробів до 68,8 Кл/100 г, тобто на 35,1 %.

Таблиця 1

Результати визначення антиоксидантної ємності МЖФ з рослинними добавками (n=4, P=0,95)

№	Зразки	ТАС, Кл/100 г	S <sub>r</sub>
1	Мармелад без добавок (основа)	2,2±0,4	0,17
2	Мармелад з кріопастою з моркви	6,2±0,7	0,07
3	Мармелад з кріопастою з гарбуза	6,3±3,1	0,27
4	Мармелад з кріопастою з айви	18,2±2,0	0,25
5	Мармелад з кріопастою з яблук	27,2±0,2	0,01
6	Мармелад з кріопастою з винограду	50,9±0,3	0,01
7	Мармелад з кріопастами з айви та гарбуза	48,4±1,0	0,14
8	Мармелад з кріопастами з яблук та моркви	50,2±3,3	0,25
9	Мармелад з кріопастою з моркви та кріопорошком з обліпихи	63,6±3,9	0,08
10	Мармелад з кріопастою з гарбуза та кріопорошком з обліпихи	64,0±3,8	0,04
11	Мармелад з кріопастою та кріопорошком з винограду	68,8±3,3	0,03
12	Мармелад з кріопастою з айви та кріопорошком з шипшини	70,6±4,4	0,01
13	Мармелад з кріопастою з яблук та кріопорошком з шипшини	71,1±4,5	0,01

У результаті попередніх досліджень [34] було встановлено, що під час виготовлення маршмелоу оптимальною формою введення кріопорошків із суданської троянди (СТ) та чорноплідної горобини (ЧГ) є водні та водно-спиртові екстракти з додаванням лимонної кислоти (ЛК). Тому на наступному етапі було визначено антиоксидантну ємність даних екстрактів. Одержані результати наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Результати визначення антиоксидантної ємності екстрактів кріопорошків із суданської троянди та чорноплідної горобини (n=4, P=0,95)

№	Зразки	ТАС, Кл/100 г	S <sub>r</sub>
1	Екстракт кріопорошку з ЧГ у 2 % розчині ЛК	84,5±8,8	0,15
2	Екстракт кріопорошку з СТ у 1,5 % розчині ЛК	164±12	0,18
3	Екстракт кріопорошку з ЧГ у 40 % водно-спиртовому розчині з додаванням 1 % ЛК	281±15	0,19
4	Екстракт кріопорошку з СТ у 40 % водно-спиртовому розчині з додаванням 1 % ЛК	252±12	0,10

Установлено, що ТАС екстракту кріопорошку з суданської троянди майже удвічі більше порівняно з екстрактом кріопорошку з чорноплідної горобини, що пояснюється більшим вмістом антоціанів. Використання в якості екстрагенту водно-спиртового розчину дозволяє отримати екстракт з більш вираженими антиоксидантними властивостями. ТАС екстрактів збільшується у 3,3 та 1,5 рази відповідно.

У дослідженні [34] було встановлено, що для одержання маршмелю з високими показниками якості оптимальними концентраціями водно-спиртових екстрактів кріопорошків із суданської троянди та чорноплідної горобини є 3...4 % та 8...10 % від загальної маси системи. Отримані значення ТАС зразків маршмелю з додаванням 3 % екстракту кріопорошку з СТ та 9 % екстракту кріопорошку з ЧГ від загальної маси системи наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення бромної антиоксидантної ємності маршмелю з рослинними добавками (n=4, P=0,95)

№	Зразки	ТАС, Кл/100 г	S <sub>r</sub>
1	Маршмелю без добавок (основа)	15,8±3,0	0,10
2	Маршмелю з екстрактом кріопорошку СТ	36,3±4,1	0,19
3	Маршмелю з екстрактом кріопорошку ЧГ	69,3±5,0	0,19

Величина ТАС зразків маршмелю з додаванням водно-спиртового екстракту кріопорошку з чорноплідної горобини вище за величину для зразків з екстрактом кріопорошку з суданської троянди. Цей факт пояснюється тим, що вміст екстракту кріопорошку з ЧГ у рецептурі маршмелю втричі більше.

## 5. 2. Розрахунок ТАС на основі адитивної схеми

Ретроспективний погляд на отримані величини ТАС для МЖФ та маршмелю дозволяє прогнозувати наступний факт. Зміна величин ТАС подібна до зміни розглянутих вище кріопаст та кріопорошків в розрізі використаних рослинних компонентів. Це може свідчити про домінування величини ТАС рослинної добавки в ТАС кінцевого продукту. Для підтвердження цієї гіпотези була розглянута адитивна схема розрахунку ТАС МЖФ та маршмелю, згідно якої зазначену величину можна представити в виді суми двох вкладів: антиоксидантної ємності продукту без добавки (так званої основи) та рослинної добавки. Це відповідає виразу:

$$ТАС(м) = \frac{m_d}{m_m} ТАС(д) + \frac{m_o}{m_m} ТАС(о), \quad (2)$$

де ТАС(м), ТАС(д), ТАС(о) – антиоксидантна ємність МЖФ або маршмелю, рослинної добавки та основи, відповідно; m<sub>д</sub>, m<sub>о</sub>, m<sub>м</sub> – маси рослинної добавки, основи та МЖФ або маршмелю, відповідно.

Виходячи з рецептури виготовлення досліджуваних кондитерських виробів та визначених вище величин ТАС рослинних добавок та основи, були розраховані величини ТАС(м). На рис. 6, 7 приведені розраховані величини ТАС(м) в порівнянні з експериментальними величинами.

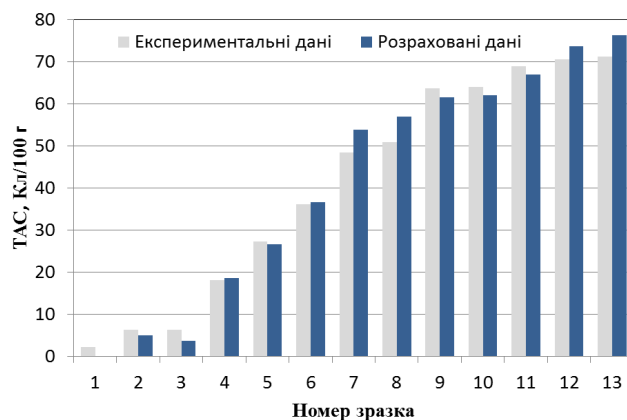


Рис. 6. Порівняння розрахованих та експериментальних величин АОЕ: маршмелад з кріопастою: 1 – без добавок, 2 – з моркви, 3 – з гарбуза, 4 – з айви, 5 – з яблук, 6 – з винограду, 7 – з айви та гарбуза, 8 – з яблук та моркви; маршмелад з кріопастою та кріопорошком: 9 – з моркви та обліпихи; 10 – з гарбуза та обліпихи, 11 – з винограду, 12 – з айви та шипшини, 13 – з яблук та шипшини

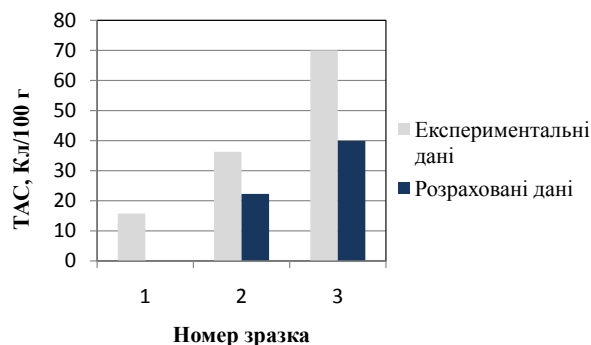


Рис. 7. Порівняння розрахованих та експериментальних величин ТАС маршмелю: 1 – без добавок, 2 – з екстрактом кріопорошку з суданської троянди, 3 – з екстрактом кріопорошку з чорноплідної горобини

Як свідчать дані рис. 6, отримані розрахункові значення в межах 25 % збігаються з експериментальними величинами, точно передаючи тенденцію зміни антиоксидантної ємності в ряду зразків при зміні добавки. Цей факт свідчить, по-перше, про справедливості згаданої вище гіпотези про те, що саме вклад антиоксидантної ємності кріодобавки в загальну величину антиоксидантної ємності маршмелю є домінуючим, коливаючись від 75 до 98 %. Для маршмелю експериментальні величини ТАС перебільшують розраховані на 57 та 75 %, відповідно (рис. 7). Це говорить про те, що адитивна схема, можливо, не враховує синергізм внесених компонентів маршмелю.

По-друге, про значну стійкість і відтворюваність антиоксидантних властивостей кріодобавок в готовому продукті, незважаючи на достатньо «жорсткі» умови температурних режимів в технологіях виготовлення зазначених кондитерських виробів, що можуть призвести до втрати деяких антиоксидантів рослинних добавок. Слід зауважити, що отримані результати є певною мірою слідством новації, що було впроваджено під час виготовлення МЖФ [37]. З метою

збереження максимальної кількості антиоксидантів було запропоновано під час виготовлення мармеладу вносити кріопасті у концентрації 10...20 % на стадії приготування мармеладної маси після уварювання пектин-цукрово-патокового сиропу та кріопорошки у концентрації 1,5 % на стадії оброблення мармеладної маси. Технологія приготування маршмелоу передбачає внесення екстрактів кріопорошків на стадії збивання.

І, по-третє, розроблення бази даних з ТАС кріодобавок з різної рослинної сировини дає змогу прогнозувати створення мармеладу желеино-фруктового та маршмелоу як функціональних продуктів з заданою величиною ТАС шляхом проведення оптимізації рецептурної кількості рослинних добавок.

Таким чином, аналіз і узагальнення отриманих експериментальних даних свідчить про доцільність використання дрібнодисперсних рослинних добавок у технології мармеладу та маршмелоу з метою підвищення їх антиоксидантних властивостей.

## 6. Висновки

1. Виявлено, що для кріопаст ТАС збільшується в ряду гарбуз<морква<айва<яблуко<виноград від 25 до 550 Кл/100 г. Для кріопорошків ТАС збільшується

в ряду: виноград<чорноплідна горобина<суданська троянда<обліпіха<шипшина від 663 до 4400 Кл/100 г. Отримані значення корелюють з вмістом основних класів антиоксидантів цих кріодобавок.

2. Виявлено, що використання в якості екстрагенту водно-спиртового розчину з додаванням 1 % лимонної кислоти дозволяє отримати екстракт кріопорошку з більш вираженими антиоксидантними властивостями.

3. Визначено, що найменшу бромну ТАС має мармелад з додаванням кріопаст із моркви та гарбуза. Додаткове введення кріопорошків у зразки мармеладу з кріопастами у кількості 1,5 % збільшує ТАС мармеладу у 3,5–10 разів. Найбільшу ТАС мали мармелад з кріопастою з яблук та кріопорошком з шипшини (71,1 Кл/100 г) та маршмелоу з екстрактом кріопорошку з чорноплідної горобини (69,3 Кл/100 г).

4. Отримані на основі адитивної схеми величини ТАС як сума вкладів основи та рослинної добавки в межах 25 % збігаються з експериментальними даними. Показано, що вклад антиоксидантної ємності кріодобавки в загальну величину ТАС є домінуючим, коливаючись від 75 до 98 % для мармеладу та 56–77 % для маршмелоу. Цим фактом доведено, що антиоксидантні властивості мармеладу та маршмелоу покращуються за рахунок введення рослинних кріодобавок.

## Література

- Valko, M. Free radicals and antioxidants in normal physiological functions and human disease [Text] / M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, M. T. Cronin, M. Mazur, J. Telser // The International Journal of Biochemistry & Cell Biology. – 2007. – Vol. 39, Issue 1. – P. 44–84. doi: 10.1016/j.biocel.2006.07.001
- Frankel, E. N. Antioxidants in food and biology Facts and fiction [Text] / E. N. Frankel. – Philadelphia: Woodhead Publishing Limited. 2012. – 254 p.
- Antioxidants in food. Practical applications [Text] / J. Pokorny, N. Yanishlieva, M. Gordon (Eds.). – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2001. – 380 p.
- Pisoschi, A. M. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: a review [Text] / A. M. Pisoschi, A. Pop // European journal of medicinal chemistry. – 2015. – Vol. 97. – P. 55–74. doi: 10.1016/j.ejmech.2015.04.040
- Yao, L. H. Flavonoids in food and their health benefits [Text] / L. H. Yao, Y. M. Jiang, J. Shi, F. Tomás-Barberán, N. Datta, R. Singanusong, S. S. Chen // Plant Foods for Human Nutrition. – 2004. – Vol. 59, Issue 3. – P. 113–122. doi: 10.1007/s11130-004-0049-7
- Elzbieta, S. The sources of natural antioxidants [Text] / E. Sikora, E. Cieslik, K. Topolska // Acta Sci. Pol., Technol. Ailm. – 2008. – Vol. 7, Issue 1. – P. 5–17.
- Коваленко, І. О. Удосконалення технології маршмелоу на фруктозі з використанням плодово-ягідної сировини у закладах ресторанного господарства [Текст] / І. О. Коваленко, Н. П. Бондар, Л. О. Шаран // Ukrainian Food Journal Food Technologies. – 2014. – № 2. – С. 62–67.
- Дорохович, А. Н. Маршмелоу функціонального призначення [Текст] / А. Н. Дорохович, В. В. Бадрук // Хлебопек. – 2013. – № 2. – С. 37–39.
- Павлюк, Р. Ю. Крiо- и механохимия в технологиях пищевых производств [Текст]: монография / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарская, О. О. Юрьева и др. – Харьков: Домино, 2015. – 255 с.
- Шуляк, В. А. Низкотемпературная технология производства натуральных пищевых красителей [Текст] / В. А. Шуляк, Д. И. Березюк // Холодильная техника. – 2008. – № 9. – С. 28–29.
- Ломачинский, В. В. Технология получения плодово-овощных кріопорошков [Текст]: монография / В. В. Ломачинский, Г. И. Касьянов. - Краснодар: Экоинвест, 2009. – 102 с.
- Касьянов, Г. И. Производство и использование кріопорошков из овощей и фруктов [Текст] / Г. И. Касьянов, В. В. Ломачинский // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 2010. – № 3. – С. 113–114.
- Чуйко, А. М., Використання кріас-порошків з виноградних вичавків як комплексних поліпшувачів для борошняних виробів [Текст]: зб. наук. пр. / А. М. Чуйко, Н. В. Верешко, Г. М. Лисюк // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі, 2002. – С. 90–97.
- Ачкасова, О. В. Технологія випеченого напівфабрикату «Сметанный» з додаванням бурякового кріопорошку [Текст]: тези доп. Міжнар. наук.-практ. конф. / О. В. Ачкасова, Є. В. Жуков. – Харків, КНТЕУ, ХТЕІ КНТЕУ, 2009. – С. 51–52.

15. Туз, Н. Ф. Дослідження показників якості желеино-мармеладного кондитерського виробу з криас-порошками рослинного походження під час зберігання [Текст] / Н. Ф. Туз, М. В. Артамонова, Г. М. Лисюк // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2012. – С. 210–214.
16. Артамонова, М. В. Використання рослинних криопаст у технології желеїних виробів [Текст] / М. В. Артамонова, Н. В. Шматченко // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2014. – Вип. 46, Т. 2. – С. 177–180.
17. Артамонова, М. В. Удосконалення технологій мармеладно-пастильних виробів з використанням рослинних добавок отриманих за кріотехнологіями [Текст] / М. В. Артамонова, І. С. Пілюгіна, Н. В. Шматченко. – В кн.: Повноцінне харчування: інноваційні аспекти технології, енергоефективної переробки, зберігання та маркетингу. – Х.: ХДУХТ, 2015. – С. 144–171.
18. Павлюк, Р. Ю. Інноваційні технології вітамінного плодово-ягідного морозива з використанням заморожених дрібнодисперсних добавок з рослинної сировини [Текст] / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарська, А. А. Берестова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 4, № 10 (64). – С. 57–62. – Режим доступу: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/16316/13839>
19. Apak, R. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity ( iupac technical report) [Text] / R. Apak, S. Gorinstein, V. Böhm, K. M. Schaich, M. Özyürek, K. Güçlü // Pure and Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 85, Issue 5. – P. 957–998. doi: 10.1351/pac-rep-12-07-15
20. Мисин, В. М. Стандартизація термінів и определений в области «Антиоксиданты» [Текст] / В. М. Мисин, Н. Г. Храпова, А. Ю. Завьялов, Е. Б. Бурлакова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 17. – С. 236–241.
21. Badarinath, A. V. A review on in-vitro antioxidant methods : comparisons , correlations and considerations [Text] / A. V. Badarinath, K. M. Rao, C. M. S. Chetty et. al. // International Journal of PharmTech Research. – 2010. – Vol. 2, Issue 2. – P. 1276–1285.
22. Ahmad, S. Review on methods used to determine antioxidant activity [Text] / S. Ahmad, M. A. Arshad, S. Ijaz et. al. // International Journal of Multidisciplinary Research and Development. – 2014. – Vol. 1, Issue 1. – P. 35–40.
23. Pisoschi, A. M. Methods for Total Antioxidant Activity Determination: A Review [Text] / A. M. Pisoschi, G. P. Negulescu // Biochemistry & Analytical Biochemistry. – 2012. – Vol. 01, Issue 01. – P. 1–10. doi: 10.4172/2161-1009.1000106
24. Shahidi, F. Measurement of antioxidant activity [Text] / F. Shahidi, Y. Zhong // Journal of Functional Foods. – 2015. – Vol. 18. – P. 757–781. doi: 10.1016/j.jff.2015.01.047
25. Antolovich, M. Analyst methods for testing antioxidant activity [Text] / M. Antolovich, P. D. Prenzler, E. Patsalides et. al. // Analyst. – 2002. – Vol. 127. – P. 183–198.
26. Yin, H. Free radical lipid peroxidation: mechanisms and analysis [Text] / H. Yin, L. Xu, N. A. Porter // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111, Issue 10. – P. 5944–5972. doi: 10.1021/cr200084z
27. Prior, R. L. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements [Text] / R. L. Prior, X. Wu, K. Schaich // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – Vol. 53, Issue 10. – P. 4290–4302. doi: 10.1021/jf0502698
28. Ivanova, A. V. Potentiometric Study of Antioxidant Activity: Development and Prospects [Text] / A. V. Ivanova, E. F. Gerasimova, K. Z. Brainina // Critical Reviews in Analytical Chemistry. - 2015. - Vol. 45, Issue 4. – P. 311–322. doi: 10.1080/10408347.2014.910443
29. Pisoschi, A. M. Electrochemical Methods for Total Antioxidant Capacity and its Main Contributors Determination: A review [Text] / A. M. Pisoschi, C. Cimpeanu, G. Predoi // Open Chemistry. – 2015. – Vol. 13, Issue 1. – P. 824-856. doi: 10.1515/chem-2015-0099
30. Sochor, J. Electrochemistry as a Tool for Studying Antioxidant Properties [Text] / J. Sochor, J. Dobes, O. Krystofova, B. Ruttkay-Nedecky et. al. // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – Vol. 8. – P. 8464–8489.
31. Абдуллин, И. Ф. Кулонометрическая оценка антиоксидантной способности экстрактов чая электрогенерированным бромом [Текст] / И. Ф. Абдуллин, Е. Н. Турова, Г. К. Будников // Аналитическая химия. – 2001. – Т. 56, № 6. – С. 627–629.
32. Ziyatdinova, G. K. Galvanostatic coulometry in the analysis of natural polyphenols and its use in pharmacy [Text] / G. K. Ziyatdinova, A. M. Nizamova, G. K. Budnikov // Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – Vol. 65, Issue 11. – P. 1176–1180. doi: 10.1134/s1061934810110146
33. Ziyatdinova, G. Chronocoulometry of wine on multi-walled carbon nanotube modified electrode: Antioxidant capacity assay [Text] / G. Ziyatdinova, E. Kozlova, N. Budnikov // Food Chemistry. – 2016. – Vol. 196. – P. 405–410. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.09.075 .
34. Артамонова, М. В. Использование каротиноидных и антоциановых добавок в технологиях мармелада и маршмеллоу [Текст]: межд. науч.-прак. конф. / М. В. Артамонова, И. С. Пилюгина, Н. В. Шматченко // Инновационные технологии производства продуктов питания функционального назначения, 2015. – С. 15–18.
35. Gubskiy, S. Iodine content determination in dried talli of laminaria by galvanostatic coulometry [Text] / S. Gubskiy, S. Nikitin, V. Evlash, O. Nemirich // Ukrainian Food Journal. – 2015. – Vol. 4, Issue 2. – P. 320–327.
36. Drozd, A. V. Spectrophotometric determination of trace amounts of iodide-ions in form of ionic associate with brilliant green using electrochemical oxidation [Text] / A. V. Drozd, T. S. Tishakova // Central European Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 9, Issue 3. – P. 432–436. doi: 10.2478/s11532-011-0020-z
37. Пат. 92844 Україна, МПК А 23 L 1/06. Склад мармеладу з рослинними добавками [Текст] / Павлюк Р. Ю., Артамонова М. В., Шматченко Н. В. – заявник і патентовласник Харківський державний університет харчування та торгівлі. – № u 2014 02562; заявл. 14.03.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17. – 3 с.