

УДК 663.26:663.914

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.147760

Вплив порошків з виноградних кісточок на збереженість жирів у кондитерській глазури

О. В. Городиська, Н. В. Гревцева, О. В. Самохвалова, С. М. Губський,
Т. В. Гавриш, С. А. Денисенко, А. М. Григоренко

Хроматографічним методом досліджено поліфенольний склад виноградних порошків *grape seeds powder (GSP)* і *defatted grape seeds flour (DGSF)* в водно-спиртових (етанол, ізопропанол) екстрактах. Встановлено вміст антиоксидантів, що присутні в вигляді фенольних кислот (галова, елагова), стилбенів (ресвератрол) та флавоноїдів, насамперед, флаванолів (катехін, епікатехін) та флавонолів (кемпферол, мирицитин, кверцетин та його похідні глікозиди). Показано, що загальний вміст поліфенолів досягає максимальної величини – майже 4,5 % в галовому еквіваленті від маси порошку при екстрагуванні водно-етанольною сумішшю з вмістом етанолу 50 % (w/w). В якості маркерів процесу утворення згірклості, що зумовлена окисненням та гідролізом жирів, досліджено вплив фенольних антиоксидантів на перекисне (PV) та кислотне (AV) числа кондитерських жирів лауринового та нелауринового типів в модельних системах. Доведено, що завдяки високому вмісту у виноградних порошках антиоксидантів, додавання цих порошків до складу зразків суттєво уповільнює процеси автоокиснення жирів. Показано, що виноградні порошки як рослинна сировина є більш стабільними з точки зору активізації процесу гідролізу жирів у кондитерській глазури. Про це свідчать дані з активності ферменту ліпаза, що констатують нижчі значення у зразках порошків з виноградних кісточок – 1,03 та 1,12 см³/г для GSP та DGSF, відповідно, порівняно з такими у різних зразках какао-порошків – 0,84 та 1,87 см³/г. Дослідження зміни кислотного числа зразків також засвідчило, що додаванням GSP та DGSF як джерела антиоксидантів значно інгібує процес гідролізу жирів до вільних жирних кислот. Отримані результати мають практичне значення для удосконалення процесу виробництва кондитерської глазури в напрямку часткової заміни какао-порошку порошками з виноградних кісточок. Це сприятиме створенню продукту підвищеної харчової цінності та більш стійкого до псування жирів

Ключові слова: порошок з виноградних кісточок, поліфенольні антиоксиданти, автоокиснення жиру, гідроліз жирів, стабільність глазури до окиснення, ліпаза

1. Вступ

У сучасних умовах діяльність фахівців кондитерського виробництва спрямована на вирішення задач, пов'язаних із забезпеченням населення високоякісними безпечними продуктами харчування із збалансованим хімічним складом. Особливу роль у цьому відіграє розробка нових технологій продукції оздоровчого спрямування, шляхом використання збагачувальних добавок рослинного

походження. З одного боку, рослинні добавки є джерелом біологічно активних речовин (БАР), з іншого – використовуються в якості загущувачів, барвників, дозволяють створити нову консистенцію виробів, надають оригінальні органо-лептичні характеристики.

Виноград – одна з найбільш культивованих культур в аграрному світовому ринку. Згідно даних статистичних бази FAOSTAT (Food and Agriculture Organization (FAO) of the United Nations) в 2016 році було вироблено продукції на суму 67,5 млрд. доларів США [1]. Значну частину цієї продукції використовують в виноробній промисловості [2]. Але згідно даних [3], майже 20 % маси виноробного матеріалу складають відходи, так звані вичавки, що є залишками пресованого винограду (шкірочок, кісточок), дрібних шматків гребенів. Як відомо, ці відходи виробництва є джерелом цінних БАР. В теперішній час відроджується інтерес до використання цих біологічно активних компонентів вторинної рослинної сировини з функціональними властивостями (текстура, забарвлення, антиоксиданти, ароматизація або смак) для потреб промисловості, зокрема харчової індустрії [4]. Особливе місце серед БАР рослинного походження займають ті, що містять антиоксиданти, які здатні блокувати негативну дію вільних радикалів на організм людини [5]. З економічних причин переважними джерелами антиоксидантів є вторинні продукти переробки овочів і фруктів, оскільки вони недорогі та часто мають високу концентрацію біологічно-активних речовин. Такий підхід є частиною сучасної перспективної концепції *bioeconomy* як концепції безвідходного виробництва [6]. В рамках цієї концепції, кісточки винограду, що виробляються в значній кількості як залишок виноробства, знаходять застосування в промисловості.

Дослідження порошоків з виноградних кісточок показали наявність значної кількості речовин фенольної природи, а саме ресвератролу, катехіну, епікатхіну, галової кислоти, кверцетину, рутину, антоціанідинів, тощо [7, 8]. Це дає підставу для застосування зазначеної сировини в якості натуральних антиоксидантів, що можуть інгібувати процес окиснення ліпідів, та виступити як замітники відомих ефективних синтетичних антиоксидантів ВНТ, ВНА та ТВНҚ [9].

З цієї точки зору, дослідження застосування виноградних порошоків як антиоксидантного інгредієнта в технологіях виробництва кондитерських жировмісних виробів є перспективною темою.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В останні десятиріччя намітилася тенденція у використанні виноградних порошоків із шкірочок та кісточок в харчовій промисловості [2]. Ця натуральна сировина, що є продуктом переробки виноградних вичавків, має високий вміст антиоксидантів у вигляді фенольних речовин [10, 11].

Найбільш привабливим з економічної точки зору є застосування виноградної кісточки в харчових технологіях у вигляді знежиреного тонкоподрібненого порошку (борошна). Ця сировина утворюється в процесі подрібнення макухи після холодного віджимання виноградної олії.

Використання цього борошна в якості нетрадиційного інгредієнта, що є інгібітором окиснення жирів, призводило до позитивних результатів. Особливо

це стосується технологій різноманітної м'ясної продукції. Так, в [12] було показано, що додавання композиції зі вмістом 0,6 % екстаркту виноградних кісточок та 0,03 % екстаркту розмарину сприяло гальмуванню окиснення ліпідів м'яса качки Пекінської. Цей факт було отримано дослідженням впливу антиоксидантів композиції на зміну кислотного числа. Аналогічні результати, але виключно з додаванням тільки екстаркту з виноградних кісточок в діапазоні 100–300 ppm, були отримані для ковбасних виробів з яловичини з додаванням свиного жиру [13]. Авторами було показано, що екстракт з виноградних кісточок має кращі захисні властивості проти окиснення жирів, чим відомий пропил галлат. В роботі [14] знежирений тонкоподрібнений порошок з виноградних кісточок добавляли в кількості 1,5 % та 3,0 % у рецептуру турецької сухої ферментованої ковбаси Sucuk. Внесення порошку дозволило авторам отримати результати, що засвідчили збільшення стабільності кінцевого продукту до окиснення. Цей факт був пояснений результатом впливу фенольних речовин на окиснення м'ясного продукту. Антиоксидантну та антимікробну ефективність екстаркту з виноградних кісточок було досліджено у реструктурованих ломтях баранини при аеробних та вакуумних умовах упаковки при зберіганні в охолодженому стані [15]. Додавання 0,1% екстаркту до м'яса покращило термін придатності до мінімум 28 днів. А порівняння антиоксидантного потенціалу з синтетичним антиоксидантом ВНТ дозволило авторам зробити висновок про чудові антиоксидантні та антимікробні властивості екстарктів з виноградних кісточок. Цей факт є ще одним свідченням тренду про можливість заміни синтетичних антиоксидантів натуральними без погіршення стабільності готового продукту [16].

Приведені роботи показують високий потенціал порошку з виноградних кісточок в гальмуванні процесів окиснення жирів тваринного походження, що дає підґрунтя для проведення досліджень з продукцією з високим вмістом рослинних жирів. З цієї точки зору, виноградні порошки слід розглядати як один з найперспективніших видів сировини у технології кондитерської глазури – продукту з високим вмістом жиру. Глазур є найпоширенішим напівфабрикатом для оздоблення багатьох виробів – цукерок, печива, сирків сирних, морозива тощо. За своїми органолептичними показниками якості та технологічними властивостями ці порошки дуже схожі на порошок какао, але мають багатший хімічний склад порівняно з ним та відрізняються більш високим вмістом речовин з антиоксидантними властивостями. Це є підґрунтям для отримання продукції високої біологічної цінності та оздоровчого спрямування.

Так, рекомендовано використання порошків з виноградних вичавків у технологіях борошняних кондитерських виробів [17]. Безсумнівною перевагою цього підходу є те, що виноградний порошок, на відміну від какао, являється сировиною місцевого походження і має значно нижчу вартість. Але недостатньо даних щодо складу та впливу на окиснення кондитерських жирів виноградних порошків.

Наявність значного вмісту речовин з антиоксидантними властивостями дозволяє припустити, що порошок з виноградних кісточок може здійснювати гальмуючу дію на процеси окиснення жирів у глазури та впливати на подовження тривалості зберігання глазури виробів. Зазначені потенційні переваги ви-

ноградних порошків як сировини у технології кондитерської глазури потребують детального дослідження поліфенольного складу порошків та впливу на процеси гідролізу і окиснення жирів у складі цього продукту.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи було вивчення впливу порошків з виноградних кісточок, як джерела натуральних антиоксидантів, на інгібування процесу окиснення жирів в модельних жировмісних системах, що є основою кондитерських виробів.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

- визначити фенольний склад порошків з виноградних кісточок;
- дослідити антиоксидантні властивості водно-етанольних екстрактів порошку DGSF для характеристики загального антиоксидантного потенціалу фенольних сполук;
- за допомоги вивчення перекисного числа модельних систем із вмістом лауринового та нелауринового жирів встановити вплив порошків з виноградних кісточок на процес окиснення жирів;
- дослідити зміну активності ліпази при заміні частини какао-порошку порошком з виноградних кісточок в модельних системах;
- дослідити шляхом виміру кислотного числа вплив вмісту ферменту ліпази у порошках на процес гідролізу жирів в модельних зразках.

4. Матеріали та методи дослідження антиоксидантних властивостей порошків з виноградних кісточок

4.1. Реагенти та матеріали

В експерименті були використані наступні хімічні реактиви: калія бромід, калія йодид, натрія гідроксид, натрія карбонат (Реахім, Росія); сірчана кислота (Хімпром, Україна), галова кислота (Sigma Aldrich, США). Всі зазначені реактиви мали кваліфікацію «х.ч».

Реактив Folin-Ciocalteu готували згідно методики [18] з використанням реактивів кваліфікації «х.ч». Для аналізу використовували отриманий 2 М розчин. Для приготування водних розчинів та екстрактів використовували дистильовану воду з електричною проводимістю не гірше 0.55 mS/m. Для приготування спиртових екстрактів використовували спирт етиловий 96 % (Україна) та спирт ізопропіловий (Ineos Solvents, Німеччина).

В дослідженні використовували какао-порошки CP1 (ТМ «Мрія», Україна) та CP2 (ADM COCOA Polska Sp. Zo.o., Польща).

4.2. Зразки

Для досліджень були обрані зразки порошків з виноградних кісточок (*Vitis vinifera L.*), отримані в промислових умовах із суміші кісточок винограду сортів *Cabernet Sauvignon*, *Cabernet*, *Muscat Blanc à Petits Grains*, *Muscat* врожаю 2015–2017 років, що культивуються та переробляються в регіоні Одеської області (Україна). Було досліджено два види виноградного порошку:

- порошок, отриманий шляхом подрібнення виноградних кісточок, відокремлених із виноградних вичавків GSP (Grape Seed Powder);

– порошок, отриманий подрібненням макухи виноградних кісточок, що утворилася після холодного віджимання виноградної олії, DGSF (defatted Grape Seed Flour), що є комерційним продуктом під торговою маркою OleoVita (Orion, Україна).

Точно зважену наважку порошку виноградних кісточок (відповідно до співвідношення рідина/тверда речовина) поміщали в скляні пробірки загальним обсягом 15 мл. Додавали 10 мл відповідного розчинника і закривали пробірку за допомогою гвинтових ковпачків. Екстракцію проводили в темряві за відповідних температури, співвідношення тверда речовина-рідина і часу екстракції. Вміст пробірок періодично струшували. Рідину після екстракції відокремлювали від твердих речовин центрифугуванням за 6000 g протягом 10 хв (ОФ-8УХЛ4.2, Росія). Кожен тест проводили двічі і усереднювали результат.

Вплив виноградних порошоків на процеси окиснення кондитерських жирів вивчали на модельних системах. Для цього було підготовлено шість зразків: два контрольні – жир-альтернат какао масла (Cocoa Butter Substitute) лауринового типу (SEBESTM MC 80, ААК, Польща) та жир-альтернат какао масла нелауринового типу «Олівія глазур люкс» (ПАТ «Запорізький оліяжиркомбінат», Україна); чотири дослідні – лауриновий жир з GSP та DGSF, жир-альтернат какао масла нелауриновий жир з GSP та DGSF. Співвідношення жиру та порошку у модельних системах було таким, як у рецептурі кондитерської глазури і складало 100:15. Зразки для прискорення окиснювальних процесів витримували у термостаті за температури 30° С протягом 42 діб.

4. 3. Методи дослідження поліфенольного складу порошоків з виноградних кісточок

Хімічний склад порошоків з виноградних кісточок в екстрактах вивчали методом хроматографії (GC-MS). Детально методика дослідження приведена в [19].

4. 4. Визначення загальної антиоксидантної ємності екстрактів порошоків з виноградних кісточок

Визначення загальної антиоксидантної ємності ТАС (Total Antioxidant Content) було засновано на кулонометричному титруванні зразків електрогенованим бромом згідно методики [20, 21]. Величини ТАС зразків виражали в мг галової кислоти в розрахунку на одиницю маси сухої речовини (мг GAE/г DW) з використанням коефіцієнтів лінійної регресії для залежності кількості електрики від концентрації стандартних водних розчинів галової кислоти: slope 2,263 та intercept 0,2567 [21].

4. 5. Визначення загального вмісту фенольних речовин

Загальний вміст фенолів ТРС (Total Phenolic Content) визначали спектрофотометричним методом з реактивом Folin-Сіocalteu згідно протоколу Singleton and Rossi [18, 22] з переходом від об'ємної до масової концентрації. Наважку розчину зразку, стандартного розчину чи розчину зрівняння масою 0,1 мг змішували з 0,5 мг реактиву Folin-Сіocalteu та 2,0 мг води. Зразки екстрактів DGSF

були попередньо розбавлені в 10 разів. Суміш витримували за кімнатної температури до 8 хв, після чого добавляли 1,5 мг 20 % (w/w) водного розчину натрій карбонату. Об'єм розчину доводили до 10,0 мг водою. Отримані розчини поміщали на 30 хв в термостат 1ТЖХ-0,03 (Росія) з температурою $45 \pm 0,2$ °С. Після набуття розчинами синього кольору виміряли оптичну густину за довжини світла 765 нм на спектрофотометрі СФ-46 (Ломо, Росія). Отримані результати корегували, враховуючи величину оптичної густини розчину зрівняння. Величини ТРС зразків виражали в мг галової кислоти в розрахунку на одиницю маси сухої речовини (мг GAE/г DW) з використанням коефіцієнтів лінійної регресії для залежності оптичної густини від концентрації стандартних водних розчинів галової кислоти: slope 0,001036 та intercept 0,00262 [21].

4. 6. Дослідження перекисного і кислотного чисел та активності ліпази

Перекисне число PV (Peroxide value) та кислотне число AV (Acid Value) жирів визначали за стандартними методиками [23]. Значення PV виражали в ммоль/кг $\frac{1}{2}O$, а значення AV в мг КОН/г зразка.

Активність ферменту (AL, см³/г) ліпаза визначали титрометричним методом [24]. Підготовку зразків здійснювали згідно [25]. Розрахунки активності ліпази проводили за формулою (1)

$$AL = \frac{(a - b)k}{m}, \quad (1)$$

де a – кількість 0,1 моль/дм³ розчину гідроксиду калію, витраченого на титрування досліджуваного зразка, см³; b – те саме для контрольного зразка; k – поправочний коефіцієнт до 0,1 моль/дм³ розчину гідроксиду калію, $k=1$; m – наважка жиру, г.

4. 7. Статистична обробка результатів

Для статистичної обробки використовували однофакторний дисперсійний аналіз (ANOVA) для серії паралельних вимірів ($n=3-4$). Відмінність значень аналізували за t-тестом Стюдента з статистичною значимістю ($p < 0,05$). Всі експериментальні величини приведені у вигляді $X \pm \Delta X$, де X – середнє значення експериментальної величини та ΔX – її довірчий інтервал. Статистичну обробку даних здійснювали за допомогою програми Excel пакету Microsoft Office 2010 (Microsoft Corp., США) та IBM SPSS Statistic v. 20 (IBM Corp., США).

5. Результати дослідження впливу антиоксидантів порошоків з виноградних кісточок на процеси окиснення жирів

5. 1. Дослідження антиоксидантних властивостей порошоків з виноградних кісточок

Раніш було проведено хроматографічне дослідження [19] екстрактів GSP і DGSE в ізопропіловому спирті (рис. 1). Ідентифікація хімічних сполук за часом утримання дозволила визначити в зазначених порошках 32 індивідуальні хіміч-

ні речовини. Виявлено наявність жирних кислот, бензойного та бузкового альдегідів, різноманітних представників фенольних сполук.

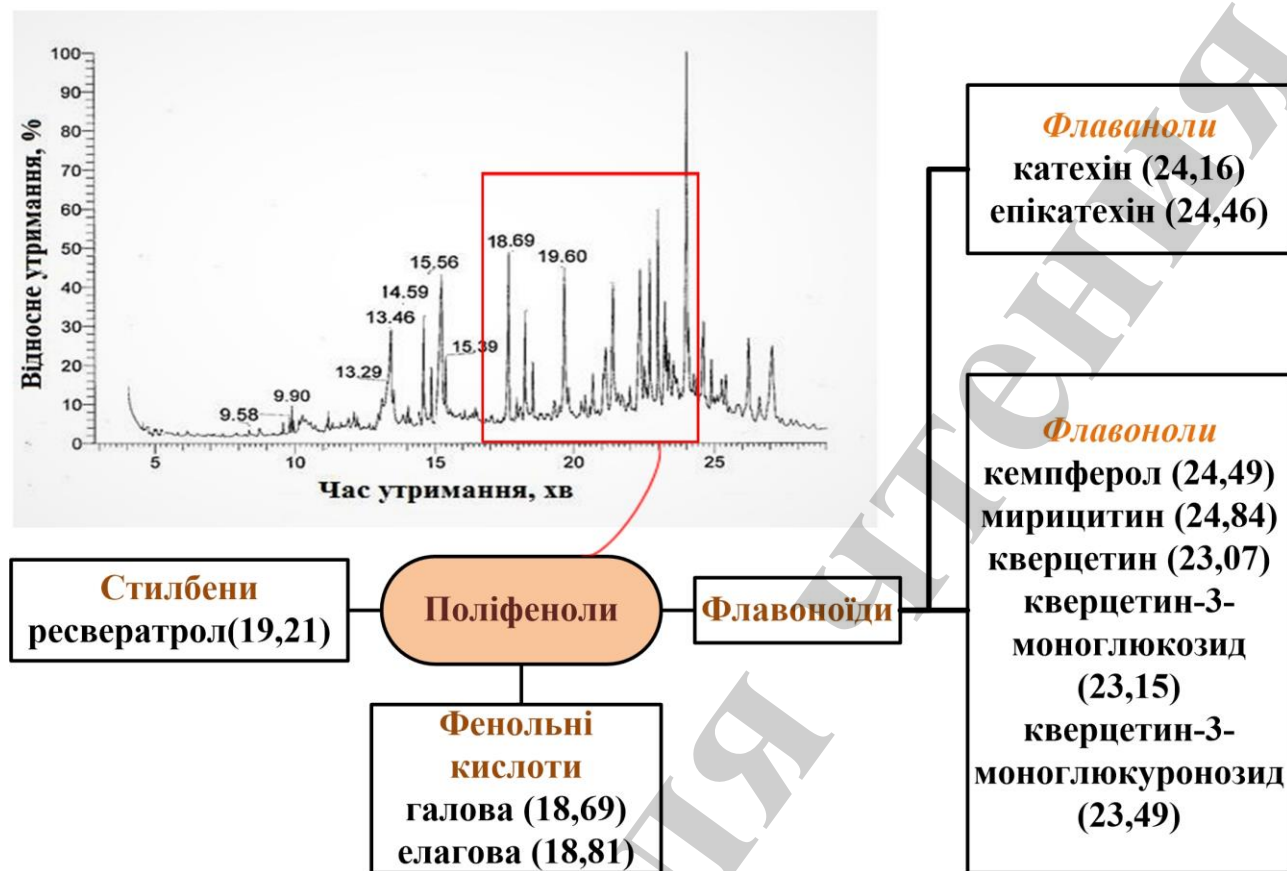


Рис. 1. Ідентифікація антиоксидантів фенольної природи за даними хроматографічного дослідження GC-MS екстрактів DGSF в ізопропанолі (в дужках приведений час утримання в хв.)

Як видно з рис. 1, поліфенольні сполуки представлені терпеноїдами, стилбенами, фенольними кислотами та флавоноїдами в області часу утримання від 18,69 до 24,84 (позначено червоним прямокутником на хроматограмі).

Фенольні кислоти присутні у вигляді галової і елагової кислот, типовими компонентами кісточок практично всіх сортів винограду. Чисельний клас флавоноїдів представлений флаванолами – катехін, епікатехін і флаванолами – кемпферол, мірицитин, кверцетин і його похідні, а стилбени – ресвератролом.

Таким чином, результати хроматографічних досліджень засвідчили про наявність значної кількості антиоксидантів фенольної природи. Однак інформація про вміст окремих представників антиоксидантів не завжди є інформативним показником. Визначення загального або інтегрального показника, що відповідає сумарному антиоксидантному потенціалу всіх компонентів у взаємодії (синергетичній або антагоністичній) частіше є більш інформативним для практичних цілей. При такій оцінці важливо, щоб аналітичний сигнал в ідеалі був обумовлений наявністю однотипних речовин, споріднених в структурному або функ-

ціональному відношенні. Для зразків дослідження така умова реальна, враховуючи перевагу у вмісті флавоноїдів.

Для характеристики загального антиоксидантного потенціалу зразків було досліджено загальну антиоксидантну ємність ТАС, загальний вміст поліфенолів ТРС в зразку DGSF. Методики дослідження цих величин пов'язані з процесом концентрування поліфенольних сполук шляхом екстракції. Ефективність екстракції залежить від вибору розчинника. Але в харчових цілях цей вибір детермінований як правило водою, етанолом або сумішшю цих речовин. Тому дослідження обмежили знежиреним зразком DGSF, екстракція фенольних сполук із якого повинна краще відбуватися в цих полярних розчинниках.

На рис. 2 приведена залежність величин ТАС та ТРС від вмісту етанолу в водно-спиртових екстрактах при температурі 60 °С.

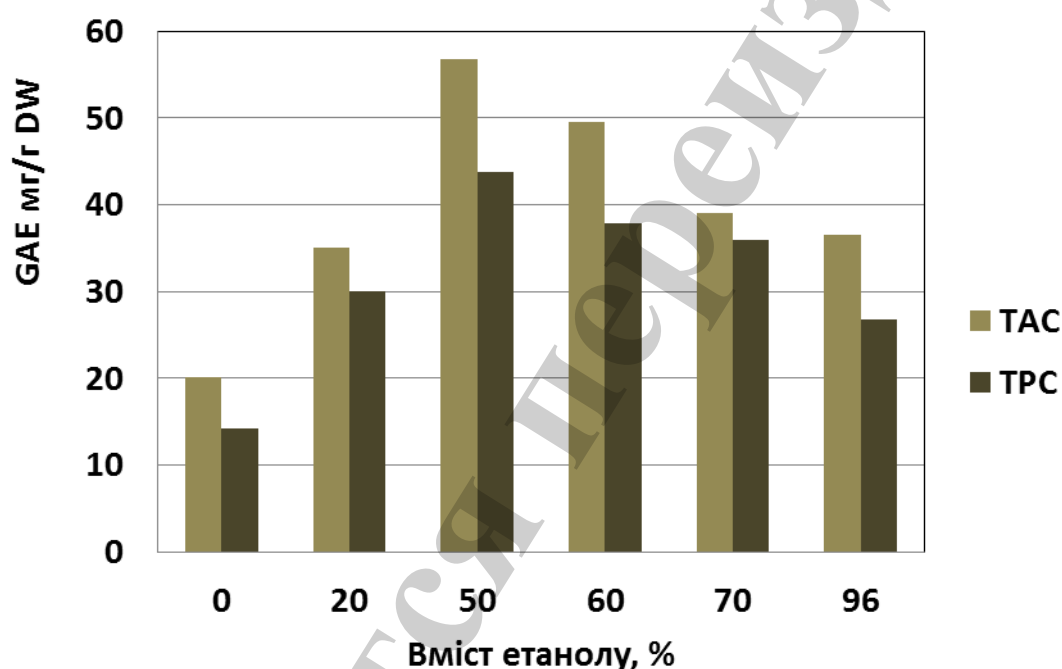


Рис. 2. Антиоксидантна ємність ТАС та загальний вміст поліфенолів ТРС порошку з виноградних кісточок за температури 60 °С залежно від вмісту етанолу в суміші вода-етанол

Додаткові експериментальні дослідження показали, що для величин ТАС та ТРС спостерігається монотонний ріст при зростанні температури. Тому, вибрана температура є максимальною, за якої можливе вивчення спиртових екстрактів. Це зумовлено температурою кипіння етанолу та термічної стабільності фенольних сполук.

Як видно з рис. 2 максимальні значення досліджених величин отримуємо для суміші з вмістом води та етанолу 50 на 50. Величини ТАС та ТРС для цього екстракту дорівнюють 56,8 та 43,8 мг в еквіваленті галової кислоти в розрахунку на 1 г сухого порошку, відповідно.

5. 2. Вплив порошків із виноградних кісточок на процес окиснення кондитерських жирів лауринового та нелауринового типів

Перекисне число. Результати дослідження впливу виноградних порошків на перекисне число жирів наведено на рис. 3 та 4 (точність приведених результатів ΔPV не перевищувала 0,02 для $n=3$ при $p=0,05$).

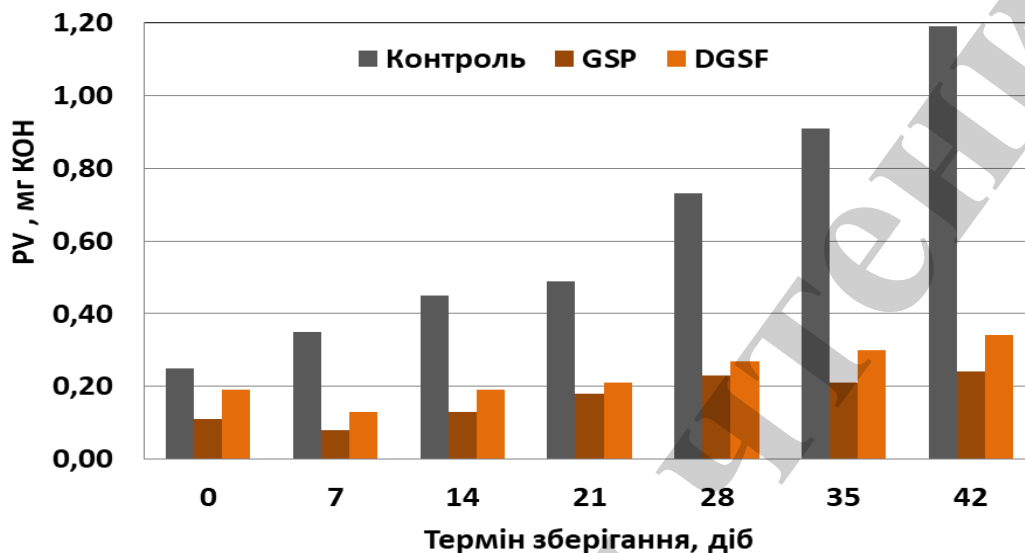


Рис. 3. Зміна перекисного числа у процесі зберігання лауринового жиру з додаванням GSP та DGSF

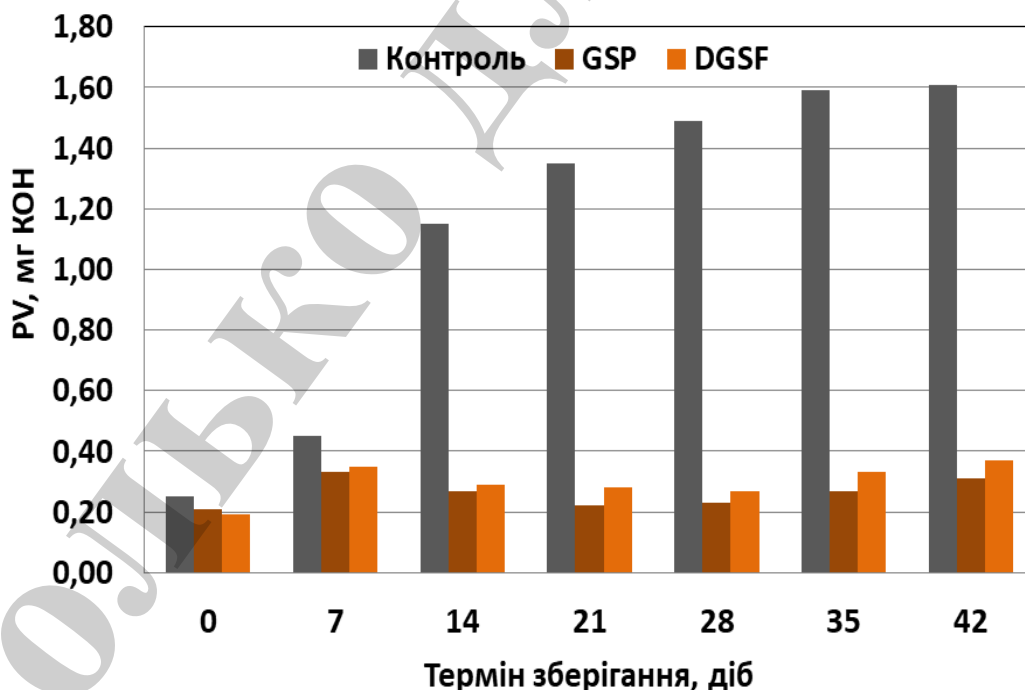


Рис. 4. Зміна перекисного числа у процесі зберігання нелауринового жиру з додаванням GSP та DGSF

Результати досліджень свідчать, що найбільш активно накопичуються перекисні сполуки у контрольних зразках жирів. Показник, що аналізується, починає значно зростати після терміну зберігання 14 та 21 діб для лауринового та нелауринового жирів, відповідно. В той час як для досліджених зразків з додаванням порошків з виноградних кісточок на протязі дослідженого терміну зберігання маємо незначне зростання перекисного числа.

Активність ліпази. В результаті проведеного експерименту було визначено активність ферменту ліпаза у порошках з виноградних кісточок, що склала 1,03 для GSP та 1,12 см³/г для DGSF. Для порівняльного аналізу активність цього ферменту була досліджена й у зразках какао-порошків. Для цього були взяті какао-порошки, що використовуються як рецептурні компоненти кондитерської глазури. Отримані величини дорівнювали 0,84 см³/г для CP1 та 1,87 см³/г CP2.

Кислотне число. Для дослідження впливу гідролізу жирів на якість продукту визначали кислотне число жирів в модельних системах та його зміну впродовж терміну зберігання (табл. 3).

Таблиця 3

Кислотне число AV, мг КОН жирів у досліджених зразках (точність визначення не перевищувала величини 0,01 для n=3 і p=0,05)

Зразок	Термін зберігання, діб						
	0	7	14	21	28	35	42
Жир лауринового типу							
Контроль	0,40	0,40	0,40	0,40	0,45	0,48	0,51
GSP	1,80	1,80	1,80	1,80	1,80	1,83	1,86
DGSF	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90	1,95	1,97
Жир нелауринового типу							
Контроль	0,20	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23	0,24
GSP	1,60	1,60	1,60	1,60	1,60	1,62	1,65
DGSF	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,72	1,74

Більш високе початкове значення AV у зразках з GSP та DGSF пов'язано з тим, що порошки з виноградних кісточок у своєму складі містять органічні кислоти. Активна кислотність GSP та DGSF знаходиться в межах 4,0–4,5 град. З точки зору аналізу впливу процесу гідролізу на окиснення жирів більш доцільно розглянути динаміку AV замість абсолютних значень. Для цього для кожного зразку, включаючи контрольний, був розглянутий кількісний критерій, що пов'язаний зі швидкістю зміни кислотного числа з часом впродовж терміну зберігання. В якості цього критерію використовували відносну зміну кислотного числа δAV , яка була розрахована згідно рівняння (2)

$$\delta AV = \frac{AV_t - AV_0}{AV_0}, \quad (2)$$

де AV_t, AV_o – кислотні числа зразків, що відповідають терміну зберігання t діб та початковому стану.

На рис. 5, 6 приведені залежності δAV від терміну зберігання зразків.

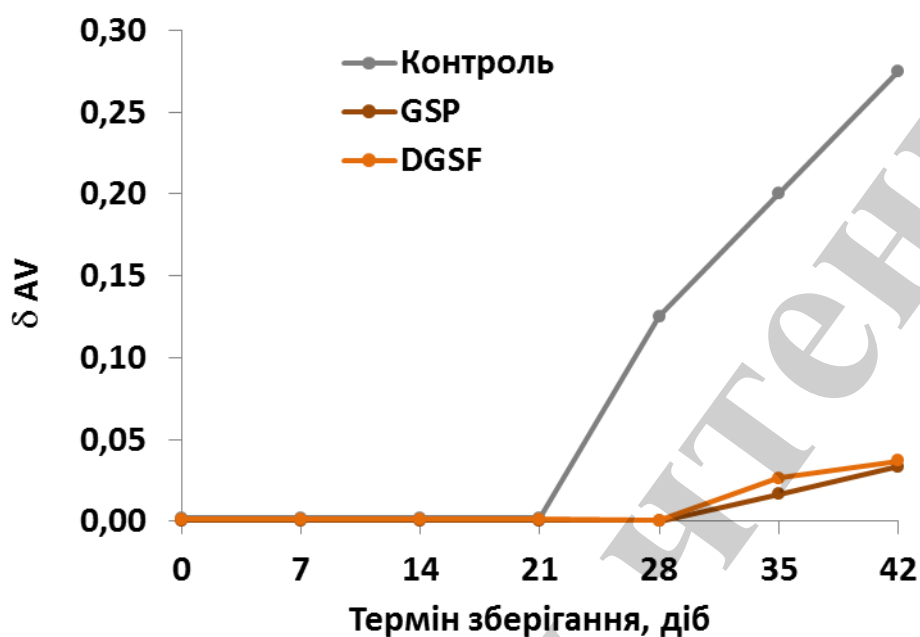


Рис. 5. Зміна кислотного числа у процесі зберігання лауринового жиру

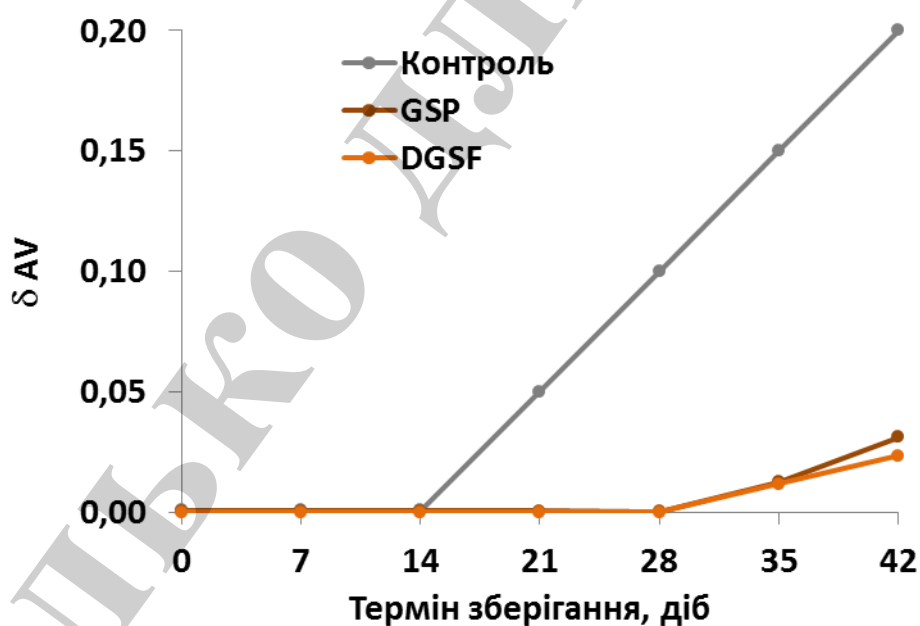


Рис. 6. Зміна кислотного числа у процесі зберігання нелауринового жиру

Як видно з рис. 5, 6, кислотне число дослідних зразків як в разі лауринового, так і нелауринового жиру, починає зростати через 28 діб зберігання. Для контрольних зразків з лауриновим жиром аналогічний показник починає змінюватись через 21 добу. А у контрольному зразку з нелауриновим жиром маємо ще менший термін на рівні 14 діб.

6. Обговорення результатів впливу порошків з виноградних кісточок на процеси окиснення та гідролізу жирів

Відомо, що причиною зменшення термінів зберігання та появи негативних сенсорних відчуттів (неприємний запах, смак згірклості) у жировмісних харчових продуктах, зокрема в кондитерських виробках, є процеси окиснення та гідролізу жирів.

Найбільш вразливою для якості продукта серед окиснювальних реакцій є реакція автоокиснення жирів, що відбувається між киснем та ненасиченими жирними кислотами за допомогою автокаталітичного процесу. Автоокиснення жирів здійснюється за вільнорадикальним ланцюговим механізмом з існуванням властивих для цього механізму реакцій ініціювання, розповсюдження та припинення [15]. Процес призводить до утворення первинних продуктів окиснення жирів – пероксидів. Введення синтетичних або натуральних за своєю природою антиоксидантів до складу харчових продуктів запобігає автоокисненню олій та жирів. Цей процес відбувається завдяки віддачі водню антиоксидантних молекул вільним радикалам. Зазначена реакція відбувається на етапах ініціювання та розповсюдження процесу окиснення. Підсумком введення є обрив ланцюгової реакції.

Отримані результати хроматографічних досліджень наглядно демонструють, що досліджені порошки з суміші виноградних кісточок різних сортів багаті на антиоксиданти фенольної природи. Ідентифіковані види поліфенолів відповідають численним літературним джерелам стосовно наявності основних класів фенольних сполук в кісточках різних сортів винограду, визначених хроматографічними методами (наприклад, [26–29]) та оглядовим публікаціям [11, 30, 31]. Порівняння площі піків на хроматограмах дозволило отримати кількісні співвідношення між ідентифікованими компонентами в обох зразках. Вміст речовин зменшується в наступному ряду: кверцетин-3-моноглокозид > кемпферол > кверцетин > мирицитин > галова кислота > кверцетин-3-моноглокуронозид > ресвератрол \cong елагова кислота > катехін \cong епікатехін для обох зразків. За рахунок знежирення вміст фенольних сполук в зразку DGSF вищий у розрахунку на одиницю маси сухої речовини.

З літературних джерел [8, 11] відомо, що всі ідентифіковані фенольні сполуки мають антиоксидантні властивості. Серед них особливо виділяються ресвератрол, кверцетин, катехін, що є набагато потужнішими антиоксидантами, ніж відомі аскорбінова кислота та β -каротин.

Розглянуті індивідуальні антиоксиданти зумовили достатньо високе значення загальної антиоксидантної активності на рівні величин TAC та TPC 56,8 та 43,8 мг в еквіваленті галової кислоти в розрахунку на 1 г сухого порошку, відповідно. Тобто, маємо вміст антиоксидантів в галовому еквіваленті близько 5 %. Маючи кількісний вираз антиоксидантного потенціалу, є можливість в подальшій оптимізації складу кондитерської глазурі з точки зору продовження строків зберігання.

Аналіз самої абсолютної величини TAC дещо обмежений у зв'язку з недостатньою кількістю таких даних. Це є суттєвим недоліком використаного мето-

ду дослідження ТАС, здолання якого можливе з часом накопичення інформації. В деякій мірі, це стосується і величини ТРС, методики визначення якої не стандартизовані.

Але з погляду на отриманий результат, слід вважати, що порошок DGSP має значний антиоксидантний потенціал. Такий висновок можна зробити, якщо звернути увагу, наприклад, на той факт, що рекомендоване дозування антиоксидантів для використання в технології м'ясних продуктів варіюється від 0,01 до 0,1 % [9].

Таким чином, проведені дослідження антиоксидантних властивостей зразків дозволили припустити, що порошки з виноградних кісточок можуть здійснювати гальмуючу дію на процеси окиснення жирів у глазури та подовжити тривалість зберігання глазури виробів. Маркером цього процесу є перекисне число PV, як один з показників глибини процесу окиснення жиру та окисного псування жирової фази (згірклості). Величина перекисного числа є питомим вмістом перекисних сполук в жирі.

Отримані результати з дослідження перекисного числа підтвердили гіпотезу по впливу антиоксидантів порошоків з виноградних кісточок на процес автоокиснення жирів. Ретроспективний погляд на дані рис. 3 та 4 дозволяє констатувати факт збільшення терміну зберігання зразків з додаванням порошоків з виноградних кісточок. І якщо, для контрольних зразків після 14 діб є характерних різке зростання процесу автоокиснення жирів, то для зразків з додаванням GSP та DGSP така тенденція відсутня. Так для зразків з лауриновим жиром незначне підвищення перекисного числа спостерігається після 21 доби. А для зразку з нелауриновим жиром взагалі можна констатувати незмінний характер (в рамках експериментальної похибки) PV протягом терміну зберігання. Якщо відношення перекисного числа зразків з кондитерськими жирами до аналогічної величини контрольного зразку розглядати як фактор захисту, тобто величину що кількісно характеризує процес інгібування окиснення жирів, то отримує наступне:

- зростання цієї величини протягом терміну зберігання майже в 2,5 рази для зразків з лауриновим жиром та 3 рази для зразків з нелауриновим жиром протягом дослідженого терміну зберігання;

- лінійний характер зростання фактору захисту після 21 доби та ймовірність того, що захисна сила буде збільшуватись і після 42 доби;

- необхідність досліджень с більшим терміном зберігання зразків.

Іншим вагомим процесом, що впливає на якість жировмісних кондитерських виробів, є гідроліз жирів. По-перше, цей процес протікає під дією ферменту ліпаза. А по-друге, в результаті гідролізу відбувається вивільнення жирних кислот, що теж призводить до згірклості. Цей процес протікає зі збільшенням кислотного числа жиру AV.

Необхідний для перебігу гідролізу жиру фермент ліпаза може міститися у сировині або з'явитися в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. Цей факт потребує експериментальної оцінки активності цього ферменту в сировині. Отримані результати дозволяють засвідчити, що значення активності ферменту ліпаза у зразках виноградних порошоків знаходиться практично на одному рівні. Різниця між ними складає лише 8 %. Порівняно з GSP та DGSP активність ліпа-

зи у вітчизняному какао-порошку нижча на 18 %, у какао порошку виробництва Польщі – більша на 81 %. Це дає змогу стверджувати, що внесення виноградних порошоків взамін частки какао порошку не призведе до значної активізації процесу гідролізу жирів у кондитерській глазурі, а в випадку використання імпортного какао-порошку навіть зменшиться.

Маркером процесу гідролізу жирів є кислотне число, яке кількісно характеризує концентрацію вільних жирних кислот. З наведених рис. 5, 6 видно, що значне утворення вільних жирних кислот уповільнюється на 7 діб для зразків з лауриновим жиром. Для зразків з нелауриновим жиром це уповільнення складає ще більше – 14 тижнів. Тобто, введення порошоків з виноградних кісточок як джерела антиоксидантів значно інгібує процес гідролізу жирів.

Також слід відмітити, що починаючи з терміну зберігання 28 діб спостерігається уповільнення швидкості гідролізу жирів в досліджуваних зразках порівняно з контрольними. Такий висновок можна зробити з аналізу кутів нахилу кривих зростання кислотного числа зразків. Дійсно, величина куту нахилу кривої δAV з часом є відносною швидкістю гідролізу жирів. Для кількісного виразу апроксимуємо зростаючу частину цієї кривої рівнянням лінійної регресії. Це є допущенням для дослідженого діапазону часу зберігання, враховуючи кількість експериментальних точок. Так, для модельних зразків маємо лише три точки, що свідчить про недостатність проведеного дослідження з точки зору обмеження терміном зберігання 42 доби. Виходячи з наявних даних, отримуємо відносну швидкість гідролізу жирів 0,013 та 0,007 1/доба для контрольних зразках з лауриновим та нелауриновим жирами, відповідно. В той час як маємо аналогічну величину для модельних зразків приблизно 0,003 1/доба для систем з обома порошками та лауриновим жиром та 0,002 з обома поршками та нелауриновим жиром.

Отримані результати свідчать про доцільність використання порошоків з виноградних кісточок у технології кондитерської глазури з метою попередження негативних наслідків процесів окиснення та гідролізу жирів під час зберігання глазури та глазурованих виробів. Однак, в цьому дослідженні в якості об'єктів були використані модельні системи з вмістом лауринового та нелауринового жирів. Звичайно, кондитерська глазурь має в рецептурі й інші компоненти. Ці компоненти теж можуть впливати на розглянуті процеси окиснення та гідролізу жирів. Розгляд лише домінантного фактору є обмеженням цього дослідження.

З іншого боку, продовження дослідження з отриманням результатів впливу антиоксидантів на процеси окиснення та гідролізу жирів в реальній харчовій матриці є перспективним розвитком цієї роботи.

7. Висновки

1. Проведений GC-MS аналіз ізопропілових екстрактів порошоків з виноградних кісточок свідчить про наявність у них фенольних сполук в вигляді фенольних кислот, стилбенів, представників терпеноїдів та флавоноїдів. Серед зазначених поліфенолів ресвератрол, флаванолі катехін та епікатехін, кверцитин та його похідні глікозиди, кемферол, мирицитин є досить потужними антиоксидантами.

2. Проведені дослідження загальної антиоксидантної ємності та загального вмісту поліфенолів водних та водно-етанольних екстрактів порошків з виноградних кісточок вказують на значний антиоксидантний потенціал зразків.

3. Перекисне число модельних зразків з лауриновим та нелауриновим жирами з додаванням GSP та DGSF змінюється повільніше, ніж в модельних зразках. Це свідчить про те, що наявні в порошках з виноградних кісточок антиоксиданти інгібують процес автоокиснення жирів.

4. Активність ферменту ліпаза менше у зразках порошків з виноградних кісточок – 1,03 та 1.12 см³/г для GSP та DGSF, відповідно, порівняно з такою у зразках какао-порошків – 0,84 см³/г (ТМ «Мрія», Україна) та 1,87 см³/г (ADM СОСОА Polska Sp. Zo.o., Польща). Цей факт свідчить, що внесення виноградних порошків взамін частки какао порошку не призведе до активізації процесу гідролізу жирів у кондитерській глазурі.

5. Кислотне число зразків з обома видами жирів починає зростати через 28 діб терміну зберігання, тоді як у контролі воно змінюється через 21 добу для зразку з лауриновим жиром та через 14 діб – з нелауриновим. Цей факт підтверджує, що додавання порошків з виноградних кісточок в якості натурального джерела поліфенольних антиоксидантів інгібуює процес гідролізу жирів до вільних жирних кислот.

Література

1. FIOSTAT. Food and Agriculture Organization of the United Nations // Value of Agricultural Production. 2016. URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QV/visualize>

2. García-Lomillo J., González-SanJosé M. L. Applications of Wine Pomace in the Food Industry: Approaches and Functions // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2016. Vol. 16, Issue 1. P. 3–22. doi: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12238>

3. Laufenberg G., Kunz B., Nystroem M. Transformation of vegetable waste into value added products:(A) the upgrading concept; (B) practical implementations // Bioresource Technology. 2003. Vol. 87, Issue 2. P. 167–198. doi: [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(02\)00167-0](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(02)00167-0)

4. Renard C. M. G. C. Extraction of bioactives from fruit and vegetables: State of the art and perspectives // LWT. 2018. Vol. 93. P. 390–395. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.03.063>

5. Oroian M., Escriche I. Antioxidants: Characterization, natural sources, extraction and analysis // Food Research International. 2015. Vol. 74. P. 10–36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.04.018>

6. Cherubini F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals // Energy Conversion and Management. 2010. Vol. 51, Issue 7. P. 1412–1221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>

7. Phenolic compounds content and antioxidant activity in pomace from selected red grapes (*Vitis vinifera* L. and *Vitis labrusca* L.) widely produced in Brazil / Rockenbach I. I., Rodrigues E., Gonzaga L. V., Caliarri V., Genovese M. I., Gon-

çalves A. E. de S. S., Fett R. // Food Chemistry. 2011. Vol. 127, Issue 1. P. 174–179. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.137>

8. Antioxidant Property and Health Benefits of Grape Byproducts / Bhise S., Kaur A., Gandhi N., Gupta R. // Journal of Postharvest Technology. 2014. Vol. 02, Issue 01. P. 1–11.

9. Addition of synthetic and natural antioxidants to α -tocopheryl acetate supplemented beef patties: effects of antioxidants and packaging on lipid oxidation / Formanek Z., Kerry J. P., Higgins F. M., Buckley D. J., Morrissey P. A., Farkas J. // Meat Science. 2001. Vol. 58, Issue 4. P. 337–341. doi: [https://doi.org/10.1016/s0309-1740\(00\)00149-2](https://doi.org/10.1016/s0309-1740(00)00149-2)

10. Grape Seed Nutraceuticals for Disease Prevention: Current Status and Future Prospects / Ananga A., Obuya J., Ochieng J., Tsolova V. // Phenolic Compounds – Biological Activity. 2017. P. 119–137. doi: <https://doi.org/10.5772/66894>

11. Shi J., Yu J., Pohorly J. E., Kakuda Y. Polyphenolics in Grape Seeds – Biochemistry and Functionality // Journal of Medicinal Food. 2003. Vol. 6, Issue 4. P. 291–299. doi: <https://doi.org/10.1089/109662003772519831>

12. Analysis of the influence of rosemary and grape seed extracts on oxidation the lipids of peking duck meat / Bozhko N., Tischenko V., Pasichnyi V., Marynin A., Polumbryk M. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 4, Issue 11 (88). P. 4–9. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108851>

13. Effect of grape seed extract on oxidative, color and sensory stability of a pre-cooked, frozen, re-heated beef sausage model system / Kulkarni S., De-Santos F. A., Kattamuri S., Rossi S. J., Brewer M. S. // Meat Science. 2011. Vol. 88, Issue 1. P. 139–144. doi: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2010.12.014>

14. Kurt S. The Effects of Grape Seed Flour on the Quality of Turkish Dry Fermented Sausage (Sucuk) during Ripening and Refrigerated Storage // Korean Journal for Food Science of Animal Resources. 2016. Vol. 36, Issue 3. P. 300–308. doi: <https://doi.org/10.5851/kosfa.2016.36.3.300>

15. Taghvaei M., Jafari S. M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives // Journal of Food Science and Technology. 2013. Vol. 52, Issue 3. P. 1272–1282. doi: <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1080-1>

16. Effects of grape seed extract on the oxidative and microbial stability of re-structured mutton slices / Reddy G. V. B., Sen A. R., Nair P. N., Reddy K. S., Reddy K. K., Kondaiyah N. // Meat Science. 2013. Vol. 95, Issue 2. P. 288–294. doi: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2013.04.016>

17. The effect of grape seed powder on the quality of butter biscuits / Samohvalova O., Grevtseva N., Brykova T., Grigorenko A. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 3, Issue 11 (81). P. 61–66. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.69838>

18. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent // Methods in Enzymology. 1999. P. 152–178. doi: [https://doi.org/10.1016/s0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/s0076-6879(99)99017-1)

19. Determination of the chemical composition of grape seed powders by GC-MS analysis / Gorodyska O., Grevtseva N., Samokhvalova O., Gubsky S. // *EU-REKA: Life Sciences*. 2018. Issue 6. P. 3–8. doi: <http://dx.doi.org/10.21303/2504-5695.2018.00780>

20. Determination of total antioxidant capacity in marmalade and marshmallow / Gubsky S., Artamonova M., Shmatchenko N., Piliugina I., Aksenova E. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 4, Issue 11 (82). P. 43–50. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.73546>

21. Antioxidant properties of candy caramel with plant extracts / Mazur L., Gubsky S., Dorohovych A., Labazov M. // *Ukrainian Food Journal*. 2018. Vol. 7, Issue 1. P. 7–21. doi: <https://doi.org/10.24263/2304-974x-2018-7-1-3>

22. Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report) / Apak R., Gorinstein S., Böhm V., Schaich K. M., Özyürek M., Güçlü K. // *Pure and Applied Chemistry*. 2013. Vol. 85, Issue 5. P. 957–998. doi: <https://doi.org/10.1351/pac-rep-12-07-15>

23. AOAC. Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists. Washington, 1990.

24. Handbook of food analytical chemistry / Wrolstad R. E., Acree T. E., Decker E. A., Penner M. H., Reid D. S., Schwartz S. J. et. al. John Wiley & Sons, 2005. doi: <https://doi.org/10.1002/0471709085>

25. Дробот В. І. Технохімічний контроль сировини та хлібобулочних і макаронних виробів. Київ, 2015. 972 с.

26. Phenolic content and antioxidant properties of seeds from different grape cultivars grown in Iran / Mirbagheri V. sadat, Alizadeh E., Yousef Elahi M., Esmaeilzadeh Bahabadi S. // *Natural Product Research*. 2017. Vol. 32, Issue 4. P. 425–429. doi: <https://doi.org/10.1080/14786419.2017.1306705>

27. Nutritional constituents, phytochemical profiles, in vitro antioxidant and antimicrobial properties, and gas chromatography–mass spectrometry analysis of various solvent extracts from grape seeds (*Vitis vinifera* L.) / Felhi S., Baccouch N., Ben Salah H., Smaoui S., Allouche N., Gharsallah N., Kadri A. // *Food Science and Biotechnology*. 2016. Vol. 25, Issue 6. P. 1537–1544. doi: <https://doi.org/10.1007/s10068-016-0238-9>

28. Kumar A., Vijayalakshmi K. GC-MS analysis of phytochemical constituents in ethanolic extract of *Punica granatum* peel and *Vitis vinifera* seeds // *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 2011. Vol. 2, Issue 4. P. 461–468.

29. Kamel B. S., Dawson H., Kakuda Y. Characteristics and composition of melon and grape seed oils and cakes // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 1985. Vol. 62, Issue 5. P. 881–883. doi: <https://doi.org/10.1007/bf02541750>

30. Ma Z., Zhang H. Phytochemical Constituents, Health Benefits, and Industrial Applications of Grape Seeds: A Mini-Review // *Antioxidants*. 2017. Vol. 6, Issue 3. P. 71. doi: <https://doi.org/10.3390/antiox6030071>

31. Schmidt Š., Pokorný J. Potential application of oilseeds as sources of antioxidants for food lipids – a review // *Czech Journal of Food Sciences*. 2011. Vol. 23, Issue 3. P. 93–102. doi: <https://doi.org/10.17221/3377-cjfs>