

Научная статья

УДК 664.681

DOI: 10.17586/2310-1164-2022-15-1-29-46

Влияние экстрактов травы клевера лугового и плодов облепихи на окислительную стабильность липидной фракции овсяного печенья в процессе хранения

В.А. Артемьева, Т.А. Ямашев*, О.А. Решетник

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
Россия, Казань, *yamashev555@mail.ru*

Аннотация. Исследовали возможность применения водных и этанольных экстрактов травы клевера лугового и плодов облепихи с целью замедления окисления липидов овсяного печенья в процессе хранения. Объектами изучения являлись образцы овсяного печенья с различными концентрациями экстрактов травы клевера лугового и плодов облепихи. В процессе хранения оценивали изменение влажности печенья термогравиметрическим методом, изменение восстановительной силы и антирадикальных свойств этанольных экстрактов печенья ферроцианидным методом и методом с использованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила соответственно. Для оценки показателей окисления липидной фракции овсяного печенья на протяжении всего срока хранения титриметрическими методами определяли кислотное и перекисное числа, а спустя восемь месяцев хранения – спектрофотометрическим методом определяли анизидиновое число и рассчитывали общее число окисления TV. Установлено, что суммарное снижение влажности печенья в течение всего периода хранения составляло 5–6%. Наиболее значительное (на 3–4%) снижение влажности образцов печенья происходило в течение первого месяца хранения. Внесение экстрактов клевера и облепихи в количестве 3% замедляет приращение кислотного числа липидной фракции печенья в первые месяцы хранения. Сразу после выпечки наибольшее значение перекисного числа было у липидов образцов с этанольными экстрактами клевера и облепихи, при дальнейшем хранении наиболее интенсивный рост перекисного числа – на 2,7–3,6 ммоль (1/2 O)/кг масла – наблюдался у контрольных образцов. К концу хранения перекисные числа контрольных образцов превышали по аналогичному показателю образцы с 3% экстрактов клевера и 3% облепихи на 0,47 и 0,92 ммоль (1/2 O)/кг масла соответственно. Анизидиновое число липидов печенья с добавлением экстрактов клевера и облепихи было меньше, чем у контрольных на 1,1–1,8 и 1,5–3,3 соответственно, что свидетельствует о замедлении образования вторичных продуктов окисления. Самые низкие анизидиновые числа были у образцов с добавлением 3% этанольных экстрактов облепихи и клевера. Согласно значению общего числа окисления TV, добавление 3% этанольных экстрактов клевера и облепихи замедляло окисление липидов печенья в 1,4 и 2,1 раза соответственно. На протяжении всего срока хранения восстановительная сила образцов печенья с экстрактами облепихи была на 0,70–1,05 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья выше, чем у печенья с экстрактами клевера и на 1,14–1,24 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья выше, чем у контрольных образцов. Антирадикальная активность печенья с добавлением 3% водного или этанольного экстрактов облепихи была на 0,40–0,47 мкмоль Trolox-эквивалент/г сухих веществ печенья выше, чем у контроля, а у печенья с 3% этанольного экстракта клевера только на 0,07–0,24 мкмоль Trolox-эквивалент/г сухих веществ печенья. Таким образом, добавление исследованных экстрактов в особенности из плодов облепихи при производстве овсяного печенья придает изделиям антиоксидантные свойства и замедляет окисление липидов.

Ключевые слова: мучные кондитерские изделия; процессы окисления липидов; овсяное печенье; экстракты травы клевера лугового; экстракты плодов облепихи

Original article

Influence of meadow clover grass and sea buckthorn fruit extracts on the oxidative stability of the lipid fraction in oatmeal cookies during storage

Varvara A. Artemieva, Timur A. Yamashev*, Olga A. Reshetnik

*Kazan National Research Technological University
Kazan, Russia, *yamashev555@mail.ru*

Abstract. We investigated the possibility of using water and ethanol extracts of meadow clover grass and sea buckthorn fruits in order to slow down the oxidation of lipids in oatmeal cookies during storage. The objects of study were samples of oatmeal cookies with various concentrations of extracts of meadow clover grass and sea buckthorn fruits. During storage, the change in the moisture content of the biscuits was assessed by the thermogravimetric method, the change in the reducing

power, and antiradical properties of ethanol extracts of the biscuits by the ferrocyanide method and by the method using 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, respectively. To assess the oxidation parameters of the lipid fraction of oatmeal cookies throughout the storage period, the acid and peroxide values were determined by titrimetric methods, and after eight months of storage, the anisidine value was determined by the spectrophotometric method and the TOTOX value – the total oxidation number – was calculated. It was found that the total decrease in the moisture content of the biscuits during the entire storage period was 5–6 %. The most significant decrease (3–4%) in the moisture content of the cookie samples occurred during the first month of storage. The addition of clover and sea buckthorn extracts in an amount of 3% slows down the increase in the acid value of the lipid fraction of the cookies in the first months of storage. Immediately after baking, the lipids of the samples with ethanol extracts of clover and sea buckthorn had the highest peroxide value; during further storage, the most intense increase in the peroxide value, by 2.7–3.6 mEq O₂/kg, was observed in the control samples. By the end of storage, the peroxide values of the control samples exceeded the samples with 3% extracts of clover and sea buckthorn by 0.47 and 0.92 mEq O₂/kg oil, respectively. The anisidine value of biscuits lipids with the addition of clover and sea buckthorn extracts was lower than in the controls by 1.1–1.8 and 1.5–3.3, respectively, which indicates a slowdown in the formation of secondary oxidation products. The lowest anisidine values were in the samples with the addition of 3% ethanol extracts of sea buckthorn and clover. According to the TOTOX value, the addition of 3% ethanol extracts of clover and sea buckthorn will slow down the oxidation of biscuit lipids by 1.4 and 2.1 times, respectively. Throughout the storage period, the reducing power of the biscuits with sea buckthorn extracts was 0.70–1.05 μmol ascorbic acid-equivalent/g of biscuit dry matter higher than that of the biscuits with clover extracts and 1.14–1.24 μmol ascorbic acid-equivalent/g of biscuit dry matter higher than that of the control samples. The antiradical activity of biscuits with the addition of 3% water or ethanol extracts of sea buckthorn was 0.40–0.47 μmol Trolox-equivalent/g of biscuit dry matter higher than that of the control, and for biscuits with 3% ethanol extract of clover – only 0.07–0.24 μmol Trolox-equivalent/g of biscuit dry matter. Thus, it has been proven that the addition of extracts, especially from sea buckthorn fruits in the production of oatmeal cookies, gives antioxidant properties to the products and slows down lipid oxidation.

Keywords: flour confectionery products; processes of lipid oxidation; oatmeal cookies; meadow clover herb extracts; sea buckthorn fruit extracts

Введение

Овсяное печенье является популярным мучным кондитерским изделием. Продукты переработки овса повышают пищевую ценность печенья благодаря наличию в них витаминов, β-глюканов, а также ненасыщенных жирных кислот, содержание которых в овсе существенно больше в сравнении с другими зерновыми [1]. Однако ненасыщенные жирные кислоты легко окисляются кислородом воздуха – прогоркают, и это ухудшает органолептические свойства и ограничивает сроки хранения овсяных продуктов [2–4]. Так при хранении овсяной муки, не подвергнутой гидротермической обработке с целью инактивации ферментов, под действием пероксигеназы образуются эпокси- и гидрокси- жирные кислоты, обладающие горьким вкусом [2, 5]. Перспективным способом предотвращения ферментативной деградации липидов овса является экструзия при температурах от 70 до 110°C [6].

Для увеличения срока годности продуктов, в рецептуру которых входят жиры и масла, применяются синтетические антиоксиданты, но их использование может быть негативно воспринято потребителями, с настороженностью относящимся к пищевым добавкам [7–9]. Кроме того, использование синтетических антиоксидантов, как правило, жестко регламентируется пищевым законодательством [8]. Альтернативой являются части растений, обладающих антиоксидантным действием и их экстракты. Введение натуральных компонентов в рецептуру изделия не требует нанесения на упаковку сведений о наличии пищевых добавок, что является обязательным при применении синтетических антиоксидантов, и поэтому технологии, основанные на использовании природного сырья интересны для производителей продуктов питания, так как они получают более привлекательный товар, а потребители в свою очередь получают функциональный продукт, отвечающий требованиям пищевой безопасности.

Добавление порошкообразной зелени укропа, смеси прованских трав или чеснока замедляло окисление сливочного масла [10]. Сухой экстракт выжимок ягод брусники эффективно защищал липиды сахарного печенья от окисления и придавал изделиям антиоксидантные свойства [11]. В работе A. Zbikowska et al. было исследовано влияние экстрактов зеленого чая, крапивы и семян черной смородины на окислительную стабильность липидов овсяного печенья. Было установлено, что эффективнее всего замедляет окисление экстракт зеленого чая в концентрации 1% [4]. Добавление экстракта розмарина

(Е392) в концентрации 0,03% лишь незначительно способствовало замедлению окисления липидов в овсяных печеньях [12].

В целом следует отметить, что на текущий момент внимание многих исследователей сосредоточено на изучении растительного сырья с целью определения наиболее перспективных видов, оказывающих антиоксидантное действие и способных замедлить окисление липидов, а также на разработках технологий извлечения ценных компонентов из растительного сырья и дальнейшего использования выделенных компонентов при производстве продуктов питания. Данные задачи являются актуальными, так как способствуют рациональному использованию сырья и сохранению продуктов питания.

Ранее нами было показано, что экстракты из травы клевера лугового и плодов облепихи обладают антиоксидантным потенциалом и содержат разнообразные биологически активные вещества [13].

Клевер луговой (*Trifolium pratense* L.) – многолетнее травянистое растение из семейства *Fabaceae*, хороший медонос. Цветы и листья клевера содержат эфирные масла, дубильные вещества, гликозиды трифолин и изотрифолин, изофлавоны, флавоноиды и витамины [14], каротиноиды и хлорофиллы [13].

Облепиха (*Hippóphaë*) – колючий кустарник семейства *Elaeagnaceae*. Плоды облепихи являются источником витаминов С, Е и группы В, каротиноидов, флавоноидов [13, 15], тритерпеновых кислот, аминокислот, микро- и макроэлементов [15].

Цель данной работы – защита липидов овсяного печенья от окисления в процессе хранения посредством введения в его рецептуру природных антиоксидантов – экстрактов травы клевера лугового и экстрактов плодов облепихи.

Материалы и методы исследования

В работе использовали сухую траву клевера лугового (ООО «Лекра-Сэт», Алтайский край, Барнаул) и сушеные плоды облепихи (ООО «Натуральные продукты», Санкт-Петербург). Из растительного сырья готовили экстракты, для этого использовали дистиллированную воду и 70 об. % раствор этилового спирта, нагретые до температуры кипения. Гидромодуль процесса – 1:10. Продолжительность – 15 и 60 мин соответственно, при постоянном перемешивании и поддержании температуры кипения в первом случае и при температуре 70°C во втором [13].

Готовые экстракты концентрировали в 10 раз под вакуумом при (70 ± 2)°C и вносили при замесе теста в количестве 1 и 3% к массе сырья. Контрольные образцы овсяного печенья готовили без добавления экстрактов, заменяя их на эквивалентное количество воды. Печенье вырабатывали по унифицированной рецептуре, представленной в таблице 1.

Таблица 1. Унифицированная рецептура овсяного печенья

Table 1. Standartized recipe for oatmeal cookies

Ингредиенты	Количество ингредиентов, г на 1000 г готового продукта		
	контроль	образцы (концентрация экстракта, %)	
		1,0	3,0
пшеничная мука первого сорта (в том числе для подпыливания – 20,0 г)	160,0	160,0	160,0
овсяные хлопья	360,0	360,0	360,0
сахар	330,0	330,0	330,0
масло сливочное	80,0	80,0	80,0
куриные яйца	200,0	200,0	200,0
ванилин	0,3	0,3	0,3
пищевая соль	4,0	4,0	4,0
карбонат натрия	2,0	2,0	2,0
карбонат аммония	4,0	4,0	4,0
вода	60,0	48,0	25,0
фитоэкстракт	–	12,0	35,0
всего	1200,30	1200,30	1200,30
выход	1000,00	1000,00	1000,00

Все сырье кроме фитоэкстрактов было приобретено в розничных сетях. Всего выпекали две партии печенья, по одной для каждого типа растительного сырья, использованного для приготовления экстрактов. Сырье для каждой партии закупалось отдельно.

Для приготовления печенья в дежу тестомесильной машины закладывали овсяные хлопья, сливочное масло, заливали горячий сахарный сироп и тщательно перемешивали. После охлаждения смеси до 45°C добавляли яйца, сахар, ванилин, карбонат натрия, карбонат аммония, воду и еще раз перемешивали, затем добавляли муку и замешивали тесто. Готовое тесто выкладывали на подпыленный мукой стол, охлаждали и раскатывали в пласт толщиной 0,5–0,7 см, затем нарезали печенье круглой формы и выкладывали заготовки на смазанные подсолнечным маслом листы. Печенье выпекали при температуре 230–250°C в течение 10 мин.

Приготовленное печенье хранили в закрытых коробках из биаксиально ориентированного полистирола в темном месте при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 75%. Хранящееся печенье анализировали с периодичностью один раз в месяц, намокаемость по ГОСТ 10114-80 и щелочность по ГОСТ 5898-87 определяли сразу после выпечки. В процессе хранения исследовали изменение влажности печенья по ГОСТ 5900-2014, а также кислотного (ГОСТ 31933-2012) и перекисного (ГОСТ Р 51487-99) чисел, липидной фракции печенья. Кислотное число оценивали титриметрическим методом с визуальной индикацией для светлых и рафинированных масел по ГОСТ 31933-2012. Липидную фракцию получали экстракцией смесью *n*-гексан:изопропанол в соотношении (3:2) по методу А. Нага и S.N. Radin [16]. Навеску измельченного печенья экстрагировали пятикратным количеством смеси *n*-гексан:изопропанол в течение 10 мин на магнитной мешалке. Полученный экстракт отстаивали 10 мин, затем сливали надосадочный слой и центрифугировали при 1650 *g* в течение 10 мин для удаления взвеси. После чего переносили супернатант в предварительно высушенную и взвешенную колбу. Колбу помещали в водяную баню температурой (70 ± 2)°C, подсоединяли к водоструйному вакуумному насосу и проводили отгонку растворителя под вакуумом ≈ (–95) кПа. После отгонки растворителя колбу высушивали в сушильном шкафу при температуре 70°C до постоянной массы и по разнице между массой пустой колбы и массой колбы с жиром определяли массу извлеченного жира.

Для определения восстановительной силы и антирадикальных свойств печенья предварительно готовили экстракт. Для этого печенье измельчали, затем навеску печенья заливали 70 об.% раствором этилового спирта нагретого до температуры кипения в соотношении 1:10, после чего перемешивали 10 мин на магнитной мешалке с подогревом. Экстракт отфильтровывали через фильтр «белая лента». Полученный фильтрат охлаждали и доводили в мерной колбе до первоначального объема 70 об.% раствором этанола и использовали для анализа.

Восстановительную силу этанольного экстракта овсяного печенья определяли ферроцианидным методом согласно М. Oyaizu [17] в модификации W. Lertittikul [18]: 1 мл исследуемого раствора смешивали с 1 мл 0,2 М калий-натриевого фосфатного буфера (рН 6,5) и 1 мл 1% феррицианида калия. Реакционную смесь инкубировали 20 мин при 50°C на водяной бане, после чего добавляли 1 мл 10% трихлоруксусной кислоты. Смесь центрифугировали при 750 *g* 10 мин при комнатной температуре. К 1 мл супернатанта добавляли 1 мл дистиллированной воды и 200 мкл 0,1% FeCl₃. Контроль готовили аналогично, только заменяли 1% феррицианид калия на дистиллированную воду. Для построения калибровочного графика готовили растворы аскорбиновой кислоты концентрацией 20; 40; 60; 80; 100 и 120 мкмоль/л. Оптическую плотность реакционной смеси измеряли при 700 нм. Восстановительную силу выражали в мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты на грамм сухого вещества печенья.

Антирадикальную активность этанольного экстракта овсяного печенья определяли модифицированным методом, основанным на снижении оптической плотности раствора свободного стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany) в присутствии антиоксидантов [19]. Для приготовления реакционной смеси использовали 0,25 мл экстракта, 1,75 мл 80% этанола и 2 мл 0,2 мМ раствора DPPH.

В контрольные пробирки вместо фенольного экстракта добавляли 80% этанол, т.е. всего 2 мл (0,25 и 1,75 мл). При добавлении раствора DPPH запускалась реакция.

Пробирки хорошо встряхивали и оставляли на 30 мин в темноте при комнатной температуре. По истечении времени измеряли оптическую плотность при длине волны 517 нм.

Процент ингибирования радикалов DPPH определяли по формуле

$$\% \text{ингибирования DPPH} = \frac{(D_0 - D_k)}{D_k} \cdot 100,$$

где D_0 – оптическая плотность опытной пробы;

D_k – оптическая плотность в отсутствии антирадикальных веществ (контроль).

Одновременно определяли процент ингибирования DPPH для известных концентраций синтетического аналога витамина Е – Trolox (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany) и строили калибровочную кривую. Для построения калибровочного графика готовили растворы Trolox в 80 об.% этаноле концентрацией 20; 40; 60; 80; 100 и 120 мкмоль/л. Антирадикальную активность выражали в мкмоль Trolox-эквивалент на грамм сухого вещества печени.

После 8 месяцев хранения определяли анизидиновое число липидов печени (ГОСТ 31756-2012 ISO 6885:2006). Для этого навеску измельченного печени 2 г смешивали с 20 мл изооктана в центрифужной пробирке и центрифугировали 30 мин при 6600 *g*, супернатант пипеткой переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили объем изооктаном. Затем пробы 5 мл супернатанта и 5 мл изооктана смешивали каждую с 1 мл анизидинового реактива (*p*-анизидин Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Germany), выдерживали 8 (10) мин в темном месте и измеряли абсорбцию проб при 350 нм против чистого изооктана. Параллельно смешивали 5 мл супернатанта с 1 мл ледяной уксусной кислоты и также измеряли абсорбцию полученной смеси при 350 нм против чистого изооктана.

Анизидиновое число определяли по формуле

$$AV = \frac{25 \cdot 1,2 \cdot (A_1 - A_2 - A_0)}{m},$$

где A_1 – абсорбция пробы супернатанта с анизидиновым реактивом;

A_2 – абсорбция пробы изооктана с анизидиновым реактивом;

A_0 – абсорбция пробы супернатанта с ледяной уксусной кислотой;

25 – объем, в котором растворяют пробу для испытания, см³;

1,2 – поправочный коэффициент на разбавление испытуемого раствора 1 см³ реактива или ледяной уксусной кислоты;

m – масса навески печени, г [20].

Общее число окисления липидов печени (*TV*) рассчитывали по ГОСТ 31756-2012 (ISO 6885:2006) по формуле

$$TV = 2 \cdot PV + AV,$$

где *PV* – перекисное число, ммоль (1/2 O)/кг;

AV – анизидиновое число.

В каждый момент времени исследовали по три образца печени определенной рецептурной композиции. Полученные данные были обработаны методами статистики с использованием программного обеспечения Microsoft Excel. Результаты представлены как среднее значение ± стандартное отклонение (mean ± SD).

Результаты и их обсуждение

Показатели печени, установленные ГОСТ 24901-2014, являются важными характеристиками его качества. Органолептические и физико-химические показатели контрольных образцов овсяного печенья и печенья с растительными экстрактами представлены в таблице 2.

Как видно из полученных результатов, в большей степени добавление растительных экстрактов оказало влияние на вкусоароматические показатели готовых изделий. В целом же выработанное печенье соответствовало ГОСТ 24901-2014 «Печенье. Общие технические условия» и могло быть по показателям качества отнесено к «овсяному печенью».

Стоит отметить, что вкусы и ароматы, вносимые растительными экстрактами, гармонично сочетались со вкусом кондитерского изделия, таким образом их применение не потребует введения каких-либо маскирующих веществ и даже позволит расширить ассортимент выпускаемой продукции за счет появления изделий с оригинальными органолептическими характеристиками.

Таблица 2. Органолептические и физико-химические показатели качества образцов печенья
 Table 2. Sensory and physicochemical indicators of the quality for the cookies' samples

Наименование показателя	Контроль	Опыт			
		водный экстракт		этанольный экстракт	
		1%	3%	1%	3%
Трава клевера лугового					
форма	без вмятин, края ровные, без повреждений				
поверхность	не подгорелая без вздутий и лопнувших пузырей. Наблюдаются вкрапления овсяных хлопьев, из-за чего, поверхность печенья шероховатая				
цвет	равномерный светло-соломенный				
				с легким оттенком зеленого	с более насыщенным оттенком зеленого
вкус и запах	выраженные, свойственные вкусу и запаху компонентов, входящих в рецептуру печенья, без посторонних привкуса и запаха. Вкус сладкий. Аромат ванильный				
			присутствует легкий травянистый привкус		присутствует легкий травянистый привкус
вид в изломе	пропеченное печенье с равномерной пористой структурой, без пустот и следов непромеса				
влажность, %	9,5 ± 0,1	9,5 ± 0,1	9,6 ± 0,1	10,1 ± 0,1	10,5 ± 0,1
щелочность, град.	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05
намокаемость, %	216 ± 1	227 ± 1	210 ± 1	215 ± 1	224 ± 1
Плоды облепихи					
форма	без вмятин, края ровные, без повреждений				
поверхность	не подгорелая без вздутий и лопнувших пузырей. Наблюдаются вкрапления овсяных хлопьев, засчет чего, поверхность печенья шероховатая				
цвет	равномерный светло-соломенный				
вкус и запах	выраженные, свойственные вкусу и запаху компонентов, входящих в рецептуру печенья, без посторонних привкуса и запаха. Вкус сладкий. Аромат ванильный				
			присутствует легкий привкус облепихи		присутствует легкий привкус облепихи
вид в изломе	пропеченное печенье с равномерной пористой структурой, без пустот и следов непромеса				
влажность, %	9,5 ± 0,1	10,5 ± 0,1	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1	10,3 ± 0,1
щелочность, град.	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05	0,80 ± 0,05
намокаемость, %	216 ± 1	217 ± 1	215 ± 1	212 ± 1	222 ± 1

В процессе хранения физико-химические показатели подвержены изменениям, при этом колебания одних показателей могут существенным образом влиять и на значения других.

К числу наиболее важных свойств пищевых продуктов относится содержание в них влаги. От этого показателя зависит скорость протекания химических и биохимических реакций, физико-химические и органолептические характеристики продукта. Данный показатель зависит от рецептурного состава и условий внешней среды, главным образом температуры и относительной влажности воздуха.

Изменение влажности печенья в процессе хранения представлено на рисунке 1.

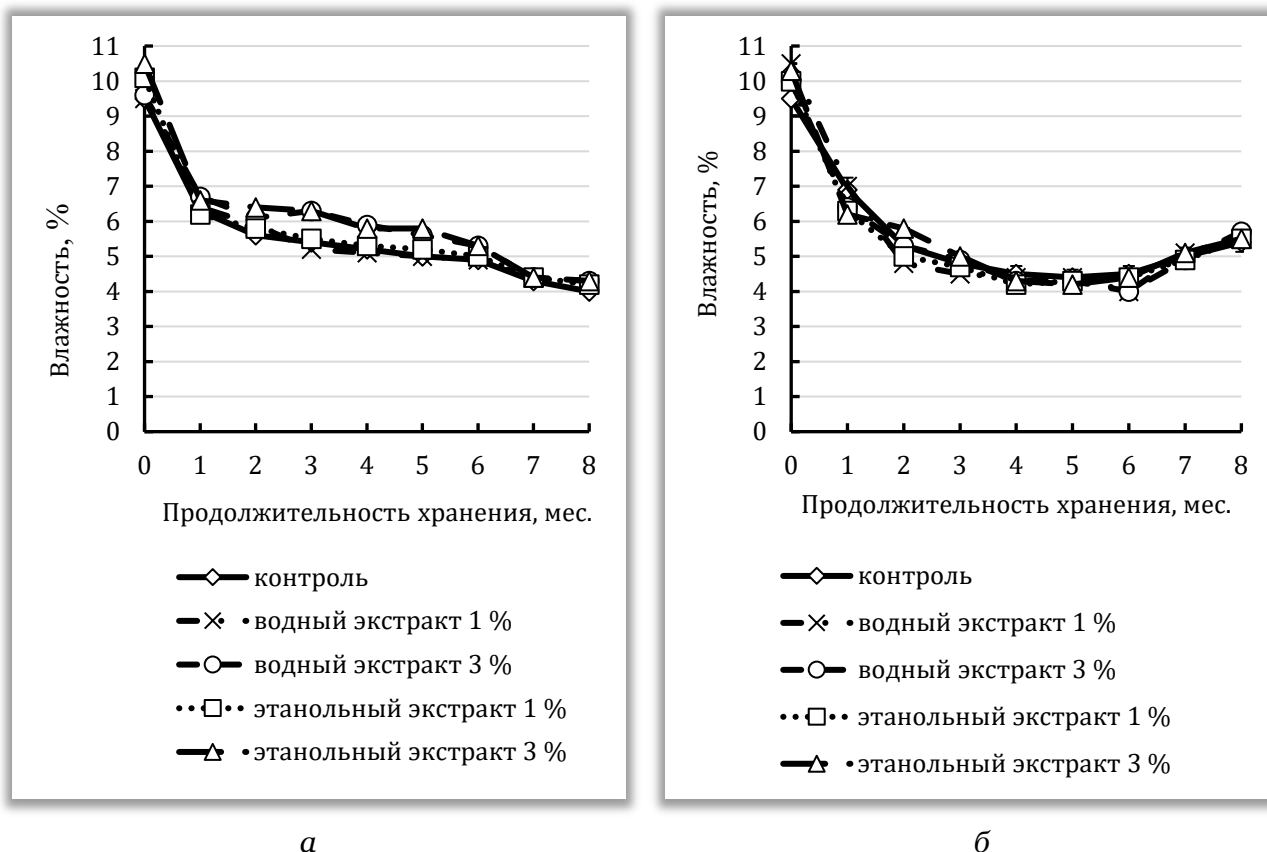


Рисунок 1 – Изменение влажности печенья с растительными экстрактами (а) травы клевера лугового (б) облепихи в процессе хранения (в % указана дозировка экстракта)

Figure 1. Changes of the moisture content in the cookies with the herb extracts of (a) meadow clover grass and (б) sea buckthorn fruits during storage (% – extract dosage)

Как видно из графиков, представленных на рисунке 1, суммарное снижение влажности печенья в течение всего периода хранения составляло 5–6%. Наиболее значительное (на 3–4%) снижение влажности образцов печенья происходило в течение первого месяца хранения. В дальнейшем падение влажности замедлялось по мере уравнивания с влажностью окружающей среды. В случае печенья с облепихой к концу хранения наблюдалось некоторое увеличение содержания влаги примерно на 1%, вероятно, вследствие сезонных колебаний влажности воздуха в помещении, где хранилось печенье.

Одним из признаков начала окислительной порчи липидов является накопление свободных жирных кислот, образующихся в результате гидролиза триглицеридов. Гидролизу способствуют влага, высокая температура и гидролитические ферменты. Характер изменения кислотного числа зависит также от типа использованного жира и текстуры продукта. Свободные жирные кислоты легче подвергаются окислению, чем этерифицированные. Благодаря наличию в их структуре карбоксильной группы, имеющей гидрофильную природу, они концентрируются на границе раздела фаз. Это приводит к снижению поверхностного натяжения и увеличению скорости диффузии кислорода в масло, а значит и ускорению процессов окисления [21].

Изменение кислотного числа липидной фракции печенья в присутствии фитоэкстрактов представлено на рисунке 2.

В связи с тем, что образцы печенья с экстрактами клевера и экстрактами облепихи выпекались в разное время и из разного сырья, имелись некоторые отличия между двумя группами образцов, даже между контролями, но данное исследование все же позволяет оценить влияние тех или иных экстрактов на динамику изменения показателей окисления липидной фазы печенья.

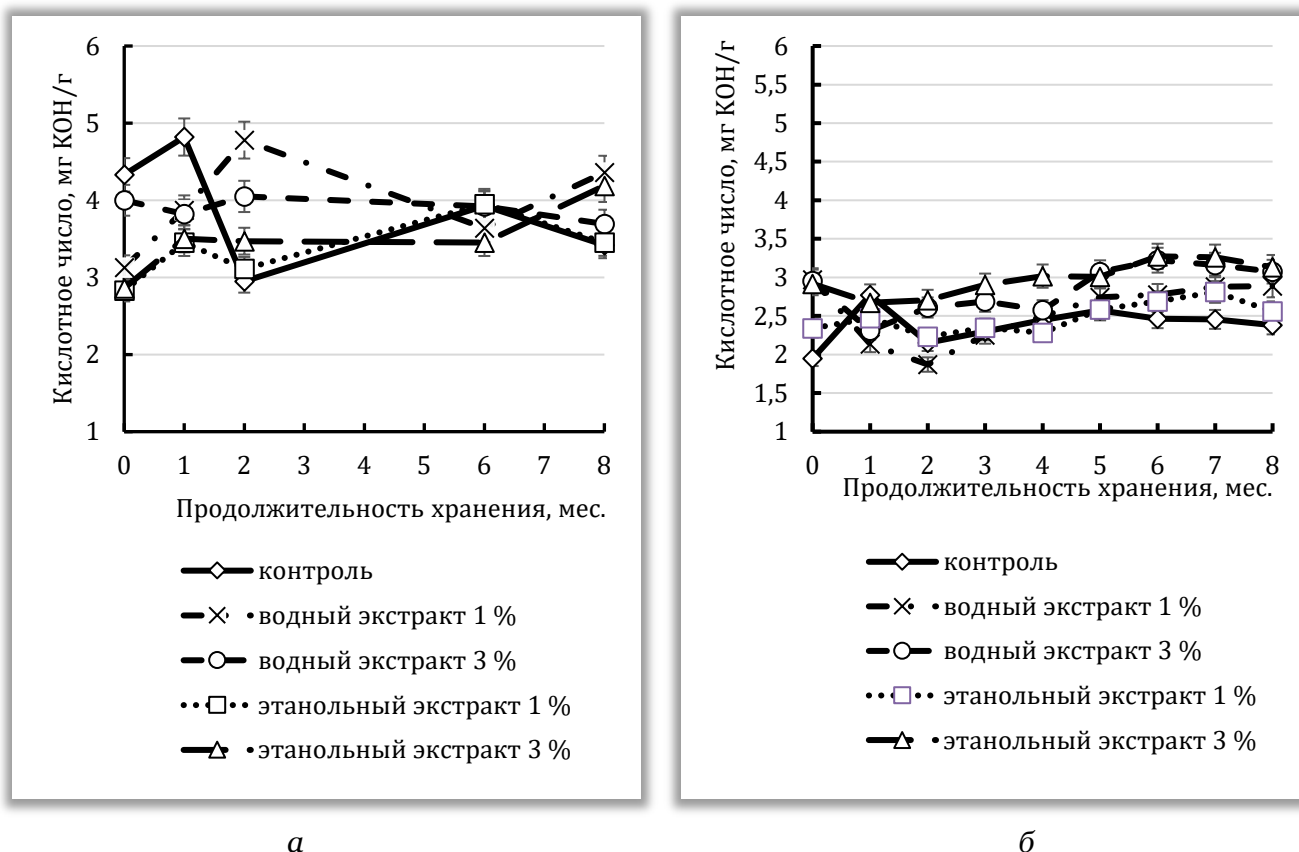


Рисунок 2 – Изменение кислотного числа липидной фазы печенья с экстрактами (а) травы клевера лугового (б) плодов облепихи в процессе хранения (в % указана дозировка экстракта)
 Figure 2. Changes of the acid value of the lipid phase in the samples of the cookies with the extracts of (a) meadow clover grass and (b) sea buckthorn fruits during storage (% – extract dosage)

В серии образцов с экстрактами клевера сразу после выпечки липидные фракции изделий обладали разными значениями кислотного числа: наибольшим обладал контрольный образец печенья, наименьшим – образцы печенья с добавлением этанольных экстрактов клевера. Образцы с добавлением водных экстрактов занимали промежуточное положение между максимальным и минимальным значениями. Меньшее значение кислотного числа липидной фазы печенья у большинства образцов с экстрактами клевера может свидетельствовать об образовании эфирных связей между фенольными соединениями клевера и свободными жирными кислотами. Подобные соединения могут образовываться в природе, например, эфиры катехина и жирных кислот были обнаружены в зеленом чае [22]. В настоящее время синтез эфиров из растительных фенольных соединений и органических кислот привлекает все больше исследователей [23, 24], так как, образующиеся поверхностно-активные вещества лучше распределяются в жиросодержащих системах, а их антиоксидантное и антимикробное действия усиливаются [23–25]. Этерификацию можно проводить как химическим методом (при этом образуются нежелательные побочные соединения, а сам процесс протекает многостадийно и в относительно жестких условиях [26]), так и с применением ферментов – липаз, обеспечивающих минимальное образование побочных продуктов и протекание реакций при 40–60°C [23, 24, 27]. Липазы в зависимости от условий среды катализируют различные реакции: гидролиз, этерификацию, переэтерификацию [23, 28]. При большом содержании воды преобладает гидролиз, а в условиях низкой активности воды – реакции этерификации [23, 28]. Источником липаз в нашем случае могли быть пшеничная мука, производство которой не предусматривает стадию инактивации ферментов, в связи с чем у нее обнаруживается слабая липолитическая активность [29, 30] или овсяные хлопья, в которых могла сохраниться остаточная активность данных ферментов даже после гидротермической обработки [2, 31]. В работе по получению лапши из смеси пшеничной и овсяной муки, авторы рекомендуют предварительно обезжиривать овсяную муку для предотвращения воздействия липаз пшеничной муки на липиды овса [32]. А в исследовании влияния термообработки на стабильность липидов овсяных продуктов свободные

жирные кислоты накапливались даже в крупе, подвергнутой обработке паром температурой 100 °С в течение 40 мин, что свидетельствует о неполной инактивации липаз [2]. В этой же работе указано на то, что хотя интенсивная гидротермическая обработка и замедляет гидролиз липидов, но после нее усиливаются процессы неферментативного окисления полярных липидов овса, в связи с чем при выборе режима гидротермической обработки следует учитывать оба этих эффекта [2]. Следует отметить, что гипотеза о возможности образования эфирных связей между фенольными соединениями клевера и жирными кислотами в процессе выпечки овсяного печенья, требует проведения дополнительных исследований.

В процессе хранения образца с добавлением 3% этанольного экстракта клевера в первые шесть месяцев кислотное число возросло незначительно, наибольший прирост данного показателя у него происходил только в последние два месяца. Известно, что в определенных условиях растительные экстракты могут проявлять проокислительные свойства [33]. Одним из параметров, оказывающих влияние на данный процесс, является активность воды. В процессе хранения печенья его влажность и соответственно активность воды снижались, что в конечном итоге могло создать благоприятные условия для проокислительного действия соединений экстракта. Кислотное число липидов печенья с добавлением 3% водного экстракта клевера было несколько выше чем у остальных видов печенья с экстрактами, однако оно почти не изменялось на протяжении всего срока хранения, то есть возможно высокая кислотность в данном случае была обусловлена кислыми соединениями, внесенными с экстрактом клевера, а при этом сам экстракт эффективно предотвращал гидролиз триглицеридов масла.

Значение кислотного числа липидов контроля подвергалось наиболее существенным колебаниям по сравнению с другими образцами. Первый максимум был через месяц хранения, то есть в период, когда влажность печенья была довольно высока и были благоприятные условия для процессов гидролиза. Затем происходило резкое снижение кислотного числа, вероятно вследствие превращения свободных жирных кислот во вторичные продукты окисления и их улетучивания. Так, наиболее значимыми продуктами окисления липидов овса являются гексаналь и 2-пентилфуран (продукт окисления линолевой кислоты) [6, 30, 34]. Второй пик был менее выраженным, он наблюдался через шесть месяцев хранения, так как в условиях недостатка воды гидролиз шел намного медленнее (рисунок 2а). Колебания содержания свободных жирных кислот в процессе хранения наблюдались при исследованиях различных овсяных продуктов [5, 6, 30]. Наиболее заметный рост и последующее снижение наблюдались у овсяной муки, не прошедшей гидротермическую обработку, и продуктов из нее. В то время как при хранении обработанной паром муки содержание свободных жирных кислот хотя и изменялось аналогичным образом, но сами колебания выражены намного слабее, а в экструдированной муке и приготовленных из нее продуктах наблюдалось снижение данного показателя [5, 6, 30].

Колебания кислотных чисел липидов у образцов с добавлением 1% экстракта клевера с некоторым отставанием повторяли колебания контроля, однако величина максимумов у печенья с этанольным экстрактом была меньше, чем у печенья с водным.

В серии с экстрактами плодов облепихи (рисунок 2б) их добавление способствовало более высокому, на 0,4–1,0 мг КОН/г, начальному значению кислотного числа липидов печенья, что вероятно связано с наличием свободных жирных кислот в экстрактах облепихи. Об этом свидетельствует также то, что наибольшие значения кислотных чисел были у образцов с 3% этанольного и водного экстракта облепихи. При этом у опытных образцов в сравнении с контролем не наблюдался максимум кислотного числа характерный для начального периода хранения, когда печенье имеет высокую влажность, что свидетельствует о замедлении процессов гидролиза в присутствии компонентов облепихи. В целом, в процессе хранения образцов серии с экстрактами облепихи наблюдался постепенный слабый рост кислотного числа на 0,2–0,4 мг КОН/г.

Таким образом, наиболее заметный гидролиз липидов в овсяном печенье идет в первые месяцы хранения, когда его влажность еще достаточно высокая, в дальнейшем же этот процесс сильно замедляется. Внесение экстрактов клевера и облепихи в количестве 3% замедляет приращение кислотного числа в первые месяцы хранения, вероятно, вследствие инактивации гидролитических ферментов содержащимися в них фенольными соединениями или связывания ими ионов металлов, катализирующих гидролиз. Известно, что растительные фенольные соединения снижают активность

гидролитических ферментов [35, 36], а также могут образовывать хелатные комплексы с ионами металлов [37, 38].

Первичными продуктами окисления липидов, являются перекисные и гидроперекисные соединения, которые запускают цепную реакцию окисления с образованием токсичных соединений с неприятным вкусом и запахом.

Влияние фитоэкстрактов на изменение перекисного числа липидной фракции овсяного печенья в процессе хранения представлено на рисунке 3.

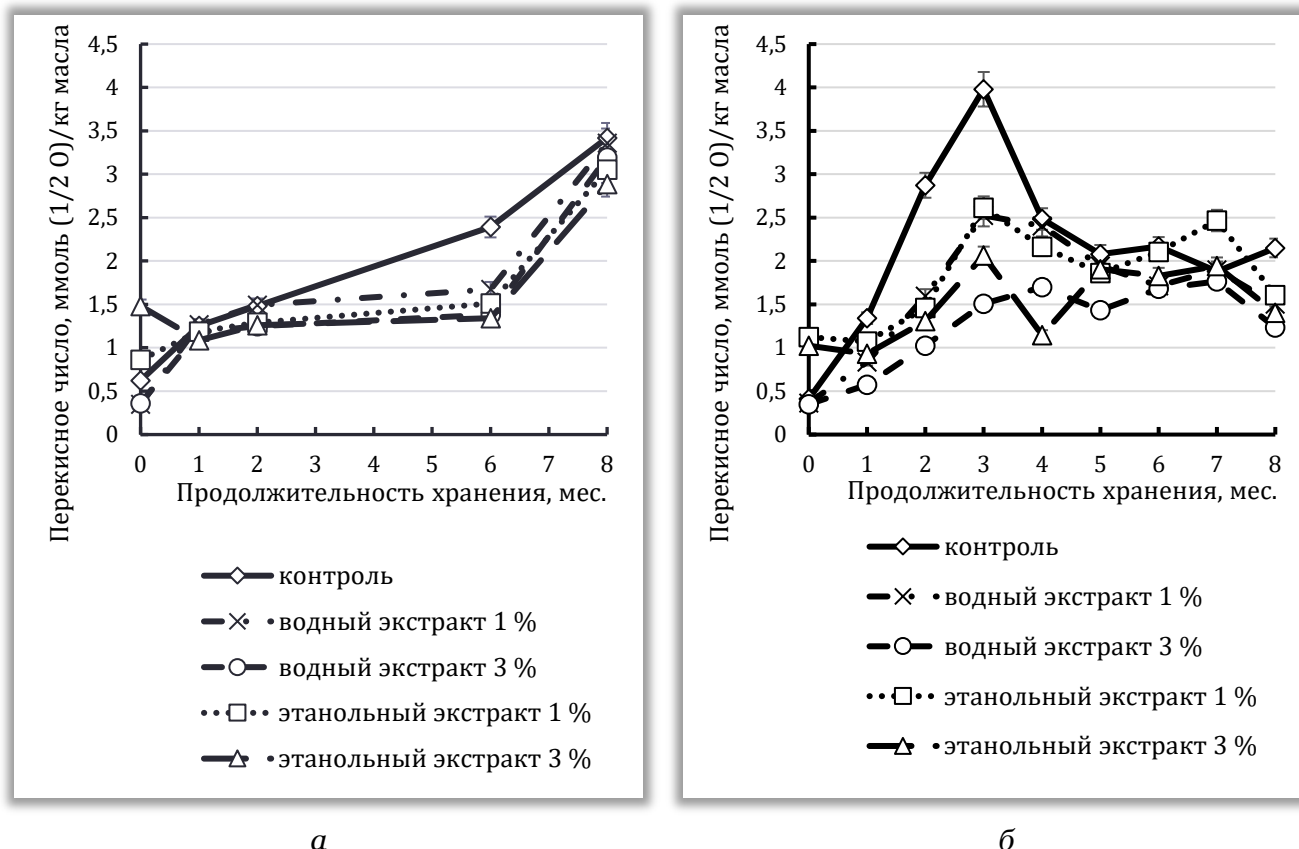


Рисунок 3 – Изменение перекисного числа липидной фракции образцов печенья с экстрактами (а) травы клевера лугового (б) плодов облепихи в процессе хранения (в % указана дозировка экстракта)
 Figure 3. Changes of the peroxide value of the lipid fraction in the samples of the cookies with the extracts of (a) meadow clover grass and (б) sea buckthorn fruits during storage (% – extract dosage)

Начальные значения перекисного числа отличались в зависимости от вида экстракта и в меньшей степени от серии образцов. Наибольшие начальные перекисные числа 1,0–1,5 ммоль (1/2 O₂)/кг масла были у образцов с 3% этанольных экстрактов клевера и облепихи и 3% водного экстракта облепихи, но через месяц все значения перекисных чисел сближались, и при дальнейшем хранении наиболее интенсивный рост перекисного числа наблюдался у контрольных образцов, так перекисное число контроля в серии с облепихой к третьему месяцу возрастало до 4,0 ммоль (1/2 O₂)/кг масла, в дальнейшем оно снижалось, что вероятно связано с расходом перекисей на образование вторичных продуктов окисления.

Перекисные числа у печенья с экстрактами клевера росли медленнее, чем с экстрактами облепихи, однако в период с 6 до 8 месяца рост ускорился. В конечном итоге к восьми месяцам хранения перекисные числа печенья с экстрактами клевера превышали аналогичные показатели печенья с экстрактами облепихи на 1,4–1,6 ммоль (1/2 O₂)/кг масла, что видимо связано с показанным нами ранее меньшим содержанием фенольных соединений в экстрактах клевера по сравнению с экстрактами облепихи и соответственно их меньшим антиоксидантным потенциалом [11].

К концу срока хранения значения перекисных чисел для всех образцов печенья начали сближаться, но все-таки у печенья с 3% фитоэкстрактов они были на 0,5–0,6 ммоль (1/2 O₂)/кг масла ниже, чем у контрольных образцов.

Перекисные соединения жирных кислот являются нестабильными соединениями и в процессе хранения превращаются во вторичные продукты окисления (альдегиды, кетоны, алканы, спирты и др.), в связи с чем наблюдаются колебания перекисного числа. Так при хранении бисквитов, обогащенных флаван-3-олами в течение 12 месяцев, в начальный период перекисное число возросло у контрольного образца, а к концу хранения заметное увеличение данного показателя наблюдалось уже у обогащенных бисквитов, в то время как в контрольном он уже снижался [39]. Аналогичный характер изменения перекисного числа наблюдался и при анализе липидной фракции бисквитных пирожных с экстрактами зеленого чая, при этом значения анизидинового числа, характеризующего содержание вторичных продуктов окисления, и общего числа окисления были больше у контрольного бисквита на всех этапах хранения [40].

Перекисное окисление липидов включает в себя несколько стадий: инициация, развитие и обрыв цепи [41]. Можно предположить, что когда окисление липидов печенья с антиоксидантами еще только вступает в стадию развития, липиды контрольных образцов уже находятся на этапе обрыва цепи.

Однако в некоторых случаях добавление растительных антиоксидантов может спровоцировать накопление перекисей, так при приготовлении печенья с экстрактами черноплодной рябины, в образцах в рецептуру которых входило сливочное масло, к девятой неделе хранения наблюдалось сильное увеличение перекисного числа относительно контроля до 3,5–5 ммоль (1/2 O)/кг масла с начальных 1 ммоль (1/2 O)/кг масла с последующим снижением к 12 неделе, в то время как в печенье, приготовленном с маргарином, данный эффект не наблюдался, перекисное число у образцов с экстрактами черноплодной рябины начинало повышаться только с шестой недели и росло намного медленнее, чем у липидов печенья на сливочном масле [33].

Недостатком метода измерения перекисного числа и многих других методов измерения окисления жиров и масел является то, что они проводятся дискретно, в связи с чем существует риск пропустить существенные изменения состояния липидов в сложной системе, которую представляют собой продукты питания. Для того чтобы минимизировать этот недостаток, рекомендуется оценивать степень окисления по нескольким параметрам, учитывающим как первичные, так и вторичные продукты окисления.

На заключительных стадиях окисления липидов образуются альдегиды, кетоны, спирты, эфиры и другие соединения. Они ухудшают органолептические показатели продуктов питания, придают им токсичные свойства и снижают их биологическую ценность.

Для оценки содержания вторичных продуктов окисления используется показатель «анизидиновое число». Метод его определения основан на взаимодействии веществ, содержащих карбонильную группу, преимущественно 2-алкеналей и 2,4-алкадиеналей, с *p*-анизидином в результате чего образуются окрашенные основания Шиффа, поглощающие при длине волны 350 нм и определяемые спектрофотометрически [42]. Значение данных показателей для исследуемых образцов овсяного печенья оценивалось после восьми месяцев хранения, результаты представлены на рисунке 4.

Из диаграммы (рисунок 4) видно, что печенье с фитоэкстрактами в сравнении с контрольными образцами содержало меньше вторичных продуктов окисления. В связи с чем можно предположить, что экстракты клевера и облепихи ингибируют реакции окисления, и/или хелатируют ионы металлов переменной валентности, и/или являются ловушками свободных радикалов. Наблюдалась обратная зависимость значения анизидинового числа от содержания экстрактов в печенье.

Наименьшие значения анизидинового числа отмечались у образца с 3% этанольного экстракта облепихи. Последний факт согласуется с большим содержанием антиоксидантных соединений и более выраженной антиоксидантной активностью у этанольных экстрактов облепихи, ранее показанными нами в работе [13].

Несмотря на наибольшее значение анизидинового числа у контрольного образца в серии с экстрактами облепихи, анизидиновые числа у образцов, содержавших этанольные экстракты и 3% водного экстракта облепихи были ниже, чем у образцов печенья с такими же концентрациями экстрактов клевера, что свидетельствует о большей антиоксидантной эффективности компонентов облепихи в сравнении с клевером. Низкие значения анизидиновых чисел у образцов печенья, в которые были добавлены фитоэкстракты, свидетельствуют о меньшем накоплении в них вторичных продуктов окисления, а значит и лучшем качестве изделий к концу срока хранения.

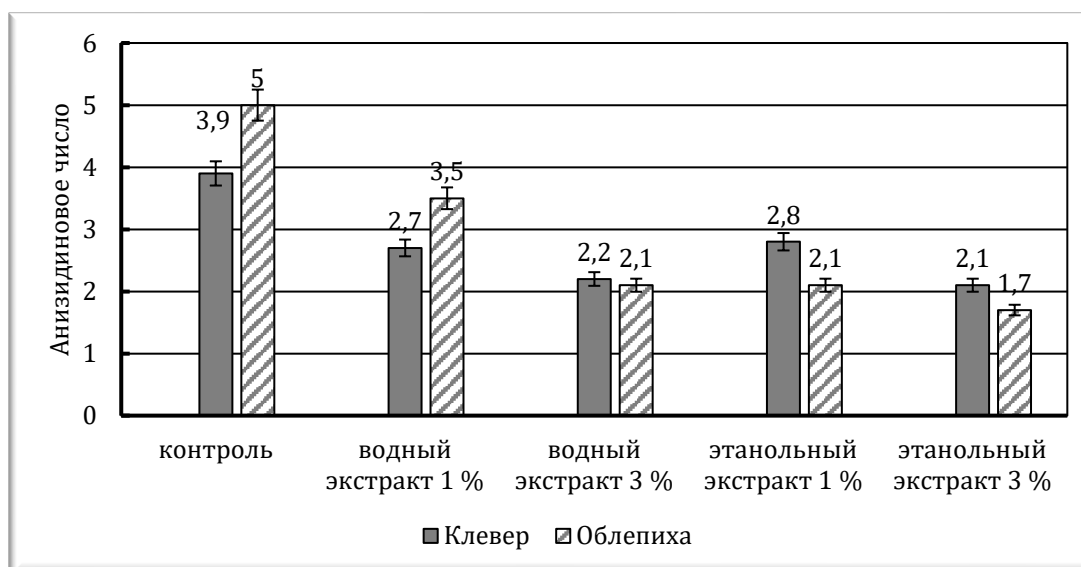


Рисунок 4 – Анизидиновое число липидной фракции образцов печенья с экстрактами травы клевера лугового и плодов облепихи после 8 месяцев хранения (в % указана дозировка экстракта)

Figure 4. The anisidine value of the lipid fraction in the samples of the cookies with the extracts of meadow clover grass and sea buckthorn fruits after eight months of storage (% – extract dosage)

Следует учитывать, что на силу аналитического сигнала в методе определения анизидинового числа оказывает влияние не только концентрация определяемых веществ, но и их структура. Так продукты реакции *p*-анизидина с ненасыщенными альдегидами интенсивнее поглощают излучение в сравнении с веществами, предшественниками которых были насыщенные карбонильные соединения [42]. В связи с этим, при одинаковом уровне окисления жиры, содержащие много насыщенных жирных кислот, будут иметь меньшее анизидиновое число, чем те, в составе которых преобладают ненасыщенные. Более полную картину окисленности продукта дает показатель TV, он учитывает значение как перекисного числа, так и анизидинового. Перекисное число указывает на фактическое состояние продукта, а анизидиновое на условия и продолжительность его хранения. Влияние растительных экстрактов на значения общего числа окисления (TV) липидов печенья после восьми месяцев хранения представлены на рисунке 5.

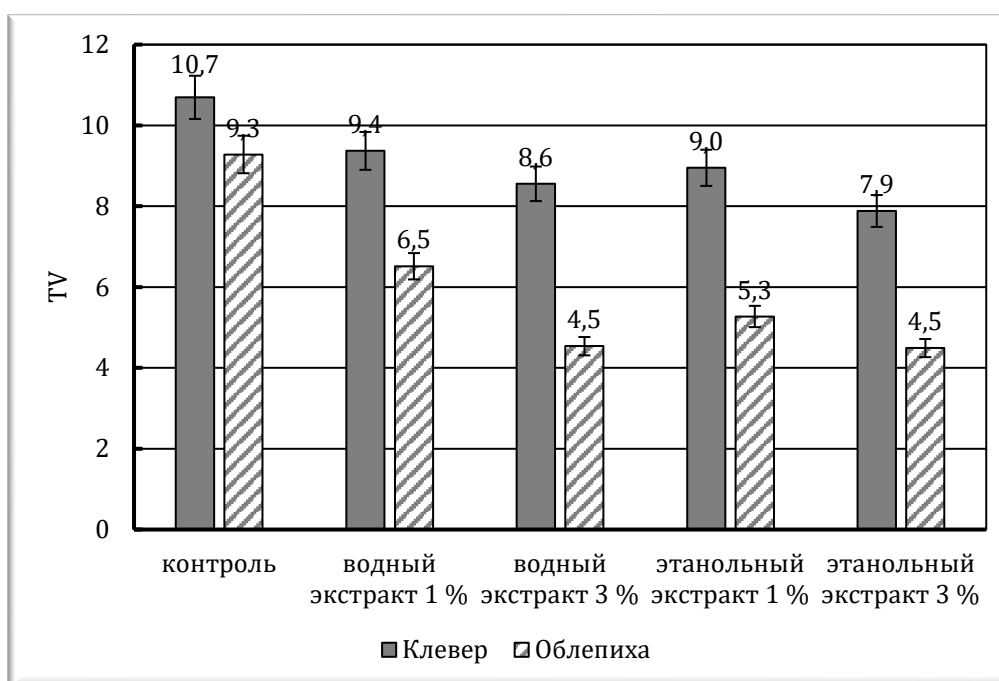


Рисунок 5 – Общее число окисления (TV) липидов печенья с экстрактами травы клевера лугового и плодов облепихи после 8 месяцев хранения (в % указана дозировка экстракта)

Figure 5. Total oxidation value of the lipids in the cookies with the extracts of meadow clover grass and sea buckthorn fruits after eight months of storage (% – extract dosage)

Значение общего числа окисления позволяет учесть вклад как первичных, так и вторичных продуктов в уровень окисленности липидов. Полученные данные также указывают на то, что добавление 3% этанольного экстракта клевера и 3% водных и этанольных облепихи при приготовлении печенья позволит замедлить окисление липидов продукта в 1,4 и 2,1 раза соответственно.

Известно, что многие пряно-ароматические растения содержат в своем составе антиокислительные соединения, и даже после выпечки некоторое их количество может оставаться в готовых изделиях, поэтому мы исследовали восстановительную силу экстрактов печенья с фитоэкстрактами и изменение данного показателя в процессе хранения. Результаты представлены на рисунке 6.

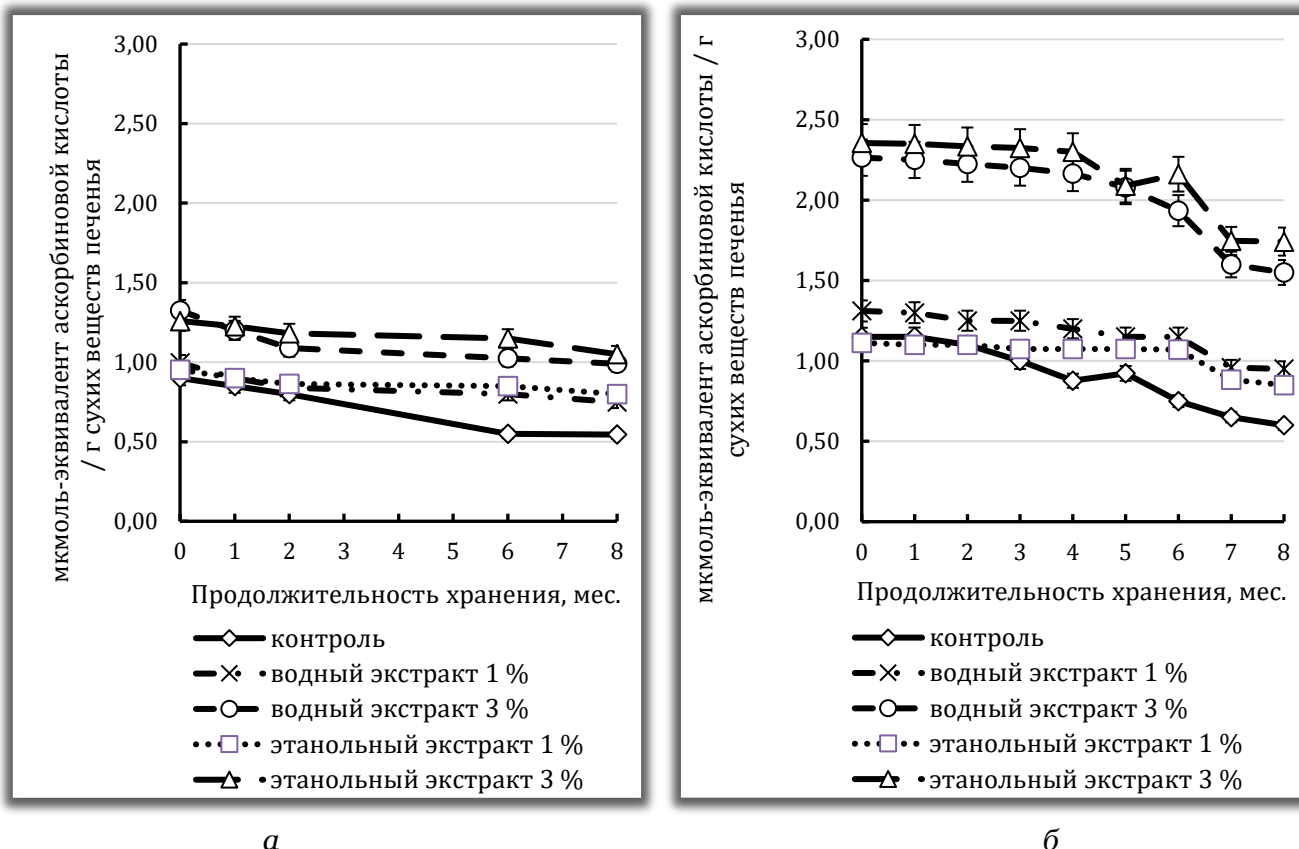


Рисунок 6 – Изменение восстановительной силы этанольных экстрактов из печенья с экстрактами (а) травы клевера лугового (б) плодов облепихи в процессе хранения (в % указана дозировка экстракта)

Figure 6. Changes of the reducing power in the ethanol extracts from the cookies with the extracts of (a) meadow clover grass and (b) sea buckthorn fruits during storage (% – extract dosage)

Из рисунка 6 видно, что восстановительная сила образцов печенья с 3% экстрактов облепихи выше, чем у печенья с эквивалентным количеством экстрактов клевера: на 1,05 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья в начале хранения и на 0,70 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья в конце, что согласуется с ранее полученными данными, в которых восстановительная сила экстрактов плодов облепихи в 6–7 раз превышала аналогичный показатель экстрактов клевера [13], но данный эффект частично может быть связан и большей восстановительной силой остального сырья, которое тоже вносило свой вклад в результат, и видно, что в серии образцов с облепихой контроль имеет на 0,25 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья большую восстановительную силу, чем в серии с экстрактами клевера. При дозировке экстрактов 1% разница между образцами была не так существенна – 0,15–0,30 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья в пользу экстрактов облепихи.

Относительно собственных контролей восстановительная сила экстрактов из печенья с 3% экстракта плодов облепихи была выше: в начале хранения на 1,24 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья, в конце хранения на 1,14 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печенья, а у экстрактов из печенья с 3% экстракта травы клевера на 0,35–0,42 мкмоль-эквивалент

аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печени в начале хранения и на 0,36–0,51 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печени в конце.

Более высокая восстановительная сила экстрактов из опытных образцов печени объясняется содержащимися в них биологически активными веществами. Ранее нами было показано наличие в фитозэкстрактах, использованных в данной работе, фенольных соединений, флавоноидов и каротиноидов, а в экстрактах клевера также и хлорофиллов. Причем по содержанию фенольных соединений экстракты плодов облепихи значительно превосходили экстракты травы клевера лугового 770 и 1857 мкг-эквивалент галловой кислоты/мл у водного и этанольного экстрактов облепихи против соответственно 226 и 502 мкг-эквивалент галловой кислоты/мл у экстрактов клевера. По содержанию флавоноидов и каротиноидов разница была не так заметна. Концентрация флавоноидов в водных и этанольных экстрактах облепихи 124 и 379 мкг-эквивалент кверцетина/мл соответственно, в экстрактах клевера – 118 и 262 мкг-эквивалент кверцетина/мл. Содержание каротиноидов в водном и этанольном экстрактах облепихи составило 1,2 и 4,2 мкг/мл соответственно, а для клевера – 1,4 и 4,3 мкг/мл [13].

При сравнении образцов в пределах одной серии видно, что наибольшую восстановительную силу имели образцы печени с добавлением 3% этанольного экстракта, хотя их различия с образцами, в которые были добавлены 3% водного экстракта, были не очень значительными.

В процессе хранения наблюдалось снижение восстановительной силы для всех образцов печени, однако у тех из них, в которые добавляли 3% этанольного или водного экстракта восстановительная сила выше примерно на 0,4 и 1,1 мкмоль-эквивалент аскорбиновой кислоты/г сухих веществ печени, чем у контроля для клевера и облепихи соответственно даже спустя восемь месяцев хранения.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавление экстрактов травы клевера лугового и плодов облепихи в количестве 3% к массе сырья обогащает овсяное печенье антиоксидантами, содержание которых остается на высоком уровне относительно контроля на протяжении всего срока хранения.

Свободные радикалы относятся к наиболее реакционноспособным формам окислителей. Такие природные антиоксиданты, как флавоноиды, токоферолы, каротиноиды, производные бензойной и коричной кислот способны прерывать цепные реакции радикального окисления. Вещество может проявлять антирадикальную активность, отдавая неспаренный электрон либо наоборот присоединяя его. К другим механизмам антирадикального действия относятся перенос атома водорода от антиоксиданта к свободному радикалу и присоединение свободного радикала к антиоксиданту. Образующиеся при этом новые радикалы являются более стабильными по сравнению с теми, которые вступили в реакцию, это происходит за счет резонансной делокализации неспаренного электрона в фенольном кольце или системе сопряженных двойных связей антиоксиданта [7, 25].

Изменение антирадикальных свойств печени с добавлением фитозэкстрактов в процессе хранения представлено на рисунке 7. Из графиков видно, что наибольшей антирадикальной активностью, практически на протяжении всего срока хранения, обладали образцы с добавлением 3% этанольных и водных экстрактов облепихи. Они превышали значения контрольного печенья на 0,40–0,47 мкмоль Trolox-эквивалент/г сухих веществ печени, в то время как печенье с добавлением 3% этанольного экстракта клевера превосходило контроль только на 0,16–0,24 мкмоль Trolox-эквивалент/г сухих веществ печени в конце срока хранения.

Некоторый рост антирадикальной активности у печени с экстрактами клевера возможно связан с увеличением степени полимеризации фенольных соединений в процессе хранения, что способствует их большей способности поглощать и делокализовывать активные радикалы [43]. Похожие колебания антирадикальной активности в процессе хранения ранее наблюдались рядом исследователей у ягодных и фруктовых соков [43–45]. Вначале полимеризация фенольных соединений повышает антирадикальную активность продуктов, так как получаемые олигомеры имеют большую площадь и хорошо делокализуют неспаренный электрон свободных радикалов, однако по мере увеличения степени полимеризации усложняется структура молекулы и появляются стерические затруднения, препятствующие взаимодействию полифенолов с радикалами, что приводит к снижению антирадикальной активности [43–45].

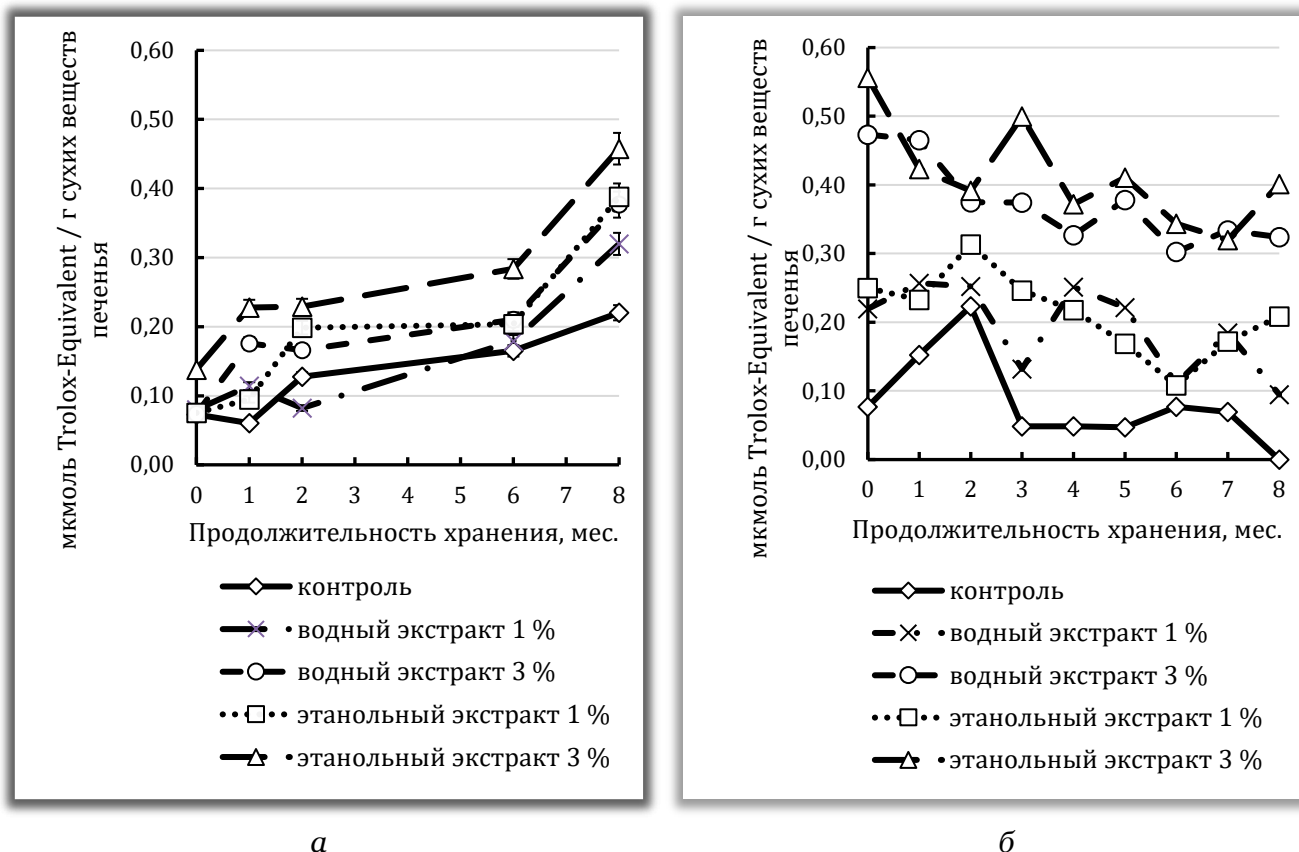


Рисунок 7 – Изменение антирадикальных свойств этанольных экстрактов из печенья с экстрактами (а) травы клевера лугового (б) плодов облепихи в процессе хранения (в % указана дозировка экстракта)
 Figure 7. Changes of antiradical qualities in the ethanol extracts form the cookies with the extracts of (a) meadow clover grass and (b) sea buckthorn fruits during storage (% – extract dosage)

Некоторый вклад в антирадикальную активность вносит и сырье, о чем свидетельствует различный характер изменения антирадикальной активности контрольных образцов в сериях с экстрактами клевера и облепихи. Возможно сырье, использованное при приготовлении печенья с экстрактами клевера, обладало большей ферментативной активностью или его ферменты были более термостабильными в сравнении с ферментами сырья, взятого для приготовления печенья с экстрактами облепихи.

Полимеризация фенольных соединений может катализироваться окислительно-восстановительными ферментами, так обработка кверцетина, эпикатехина и феруловой кислоты полифенолоксидазой, выделенной из перца чили, приводила к образованию их димеров, тримеров и других олигомеров с более высокой антирадикальной активностью в сравнении с исходными мономерами [46]. Ведутся исследования по искусственному получению полимеров фенольных соединений с целью повышения их антиоксидантных свойств и устойчивости посредством обработки соответствующих мономеров пероксидазами и лакказами [47]. Известно, что пероксидаза является одним из наиболее термостабильных ферментов и по ее активности даже определяют эффективность термостерилизации [48]. Некоторое количество пероксидазы в активной форме могло сохраниться в процессе непродолжительной выпечки печенья, кроме того, низкая активность воды в кондитерском тесте также могла оказывать протекторное действие в отношении пероксидаз сырья. Так показано, что термостабильность пероксидаз хрена [49] и манго [50] повышается при низких значениях активности воды. Известно также, что в качестве субстрата пероксидазы могут использовать не только пероксид водорода, но и органические перекиси [48]. В связи с этим можно предположить, что полимеризация фенольных соединений в хранящемся печенье обусловлена действием пероксидаз, вносимых с сырьем, однако необходимы дополнительные исследования. Косвенным подтверждением является то, что с ростом перекисного числа в основном увеличивается и антирадикальная активность, как видно из рисунков 3 и 7, то есть увеличение количества субстрата – перекисей, вероятно, способствует полимеризации фенольных соединений, но если антиоксидантная емкость продукта мала, как

в контролях, то рост антирадикальной активности быстро прекращается вследствие истощения пула антиоксидантов, а перекисное число продолжает расти и снижается только когда процессы образования вторичных продуктов окисления начинают преобладать над образованием перекисей.

Антирадикальная активность экстрактов облепихи, вероятно, обусловлена соединениями менее склонными к полимеризации, в связи с чем у печенья с ними роста антирадикальной активности почти не наблюдалось. Основными компонентами фенольных соединений ягод облепихи по литературным данным являются галловая кислота, кверцетин, рутин, лютеолин и кемпферол [51], а в составе фенольных соединений клевера преобладают изофлавоны (биоханин А, формононетин, генистеин, даидзеин и др.) [52, 53], содержание которых в облепихе незначительно.

Выводы

Применение этанольных и водных экстрактов травы клевера лугового и плодов облепихи в технологии овсяного печенья замедляет процесс окисления липидной фракции готовых изделий. Наиболее эффективно подавляет процессы окисления добавление 3% этанольного экстракта облепихи. Трава клевера лугового и плоды облепихи содержат большое количество вкусо-ароматических соединений и биологически активных веществ, которые улучшают органолептические показатели продуктов, повышают их пищевую ценность и придают им антиоксидантные свойства.

Таким образом, введение в рецептуру овсяного печенья экстрактов клевера и облепихи позволит увеличить срок его хранения за счет замедления окислительной порчи липидов и позволит расширить ассортимент выпускаемых изделий, обладающих повышенной пищевой ценностью и оригинальными органолептическими характеристиками.

Литература/References

1. Kim I.S., Hwang C.W., Yang W.S., Kim C.H. Multiple antioxidative and bioactive molecules of oats (*Avena sativa* L.) in human health. *Antioxidants (Basel)*. 2021, V. 10, no. 9, pp. 1454–1473.
2. Lehtinen P., Kiiliäinen K., Lehtomäki I., Laakso S. Effect of heat treatment on lipid stability in processed oats. *Journal of Cereal Science*. 2003, V. 37, no. 2, pp. 215–221.
3. Lehtinen P., Laakso S. Role of lipid reactions in quality of oat products. *Agricultural and Food Science*. 2004, V. 13, no. 1-2, pp. 88–99.
4. Zbikowska A., Kozłowska M., Poltorak A., Kowalska M., Rutkowska J., Kupiec M. Effect of addition of plant extracts on the durability and sensory properties of oat flake cookies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, V. 134, pp. 1101–1111.
5. Yang Z., Piironen V., Lampi A.-M. Epoxy and hydroxy fatty acids as non-volatile lipid oxidation products in oat. *Food Chem*. 2019, V. 295, pp. 82–93.
6. Lampi A.-M., Damerou A., Li J., Moisió T., Partanen R., Forssell P., Piironen V. Changes in lipids and volatile compounds of oat flours and extrudates during processing and storage. *Journal of Cereal Science*. 2015, V. 62, pp. 102–109.
7. Brewer M. Natural antioxidants: sources, compounds, mechanisms of action, and potential applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2011, V. 10, no. 4, pp. 221–247.
8. Taghvaei M., Jafari S.M. Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *J. Food Sci. Technol*. 2015, V. 52, no. 3, pp. 1272–1282.
9. Zhong Y., Wu L., Chen X., Huang Z., Hu W. Effects of food-additive-information on consumers' willingness to accept food with additives. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018, V. 15, no. 11, pp. 2394–2411.
10. Nilova L.P. Plant ingredients in stabilizing the oxidative processes of butter during storage. *Processes and Food Production Equipment*. 2019, no. 4, pp. 117–123. (In Russian)
11. Zambulaeva N.D., Zhamsaranova S.D., Khalapkhanova L.V., Kozlova T.S. Recipe development and evaluation of consumer properties of sugar cookies enriched with natural antioxidants. *Processes and Food Production Equipment*. 2019, no. 2, pp. 27–35. (In Russian)
12. Cognat C., Shepherd T., Verrall S.R., Stewart D. Relationship between volatile profile and sensory development of an oat-based biscuit. *Food Chem*. 2014, V. 160, pp. 72–81.
13. Agafonova A.N., Bagaeva T.V., Artemieva V.A., Yamashev T.A., Reshetnik O.A. Influence of the solvent on the antioxidant properties of extracts. *Helix*. 2019, V. 9, no. 5, pp. 5312–5317.
14. Fedurayev P.V., Chupakhina G.N., Skrypnik L.N. A comparative analysis of bioflavonoid accumulation by trifolium pratense in the Kaliningrad region. *Vestnik Immanuel Kant Russian State University*. 2011, no. 1, pp. 63–69. (In Russian)

15. Trineeva O.V, Rudaya M.A., Safonova E.F., Slivkin A.I. A study of the phytochemical composition of buckthorn berries (*Hippophaes rhamnoides* L.) of various. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja*. 2019, no. 1, pp. 139–146. (In Russian)
16. Hara A., Radin N.S. Lipid extraction of tissues with a low-toxicity solvent. *Analytical Biochemistry*. 1978, V. 90, no. 1, pp. 420–426.
17. Oyaizu M. Antioxidant activity of browning products of glucosamine fractionated by organic solvent and thin-layer chromatography. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*. 1986, V. 35, no. 11, pp. 771–775.
18. Lertittikul W., Benjakul S., Tanaka M. Characteristics and antioxidative activity of Maillard reaction products from a porcine plasma protein–glucose model system as influenced by pH. *Food Chemistry*. 2007, V. 100, no. 2, pp. 669–677.
19. Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Science and Technology*. 1995, V. 28, no. 1, pp. 25–30.
20. Chapman K.W., Sagi I., Regenstein J.M., Bimbo T., Crowther J.B., Stauffer C.E. Oxidative stability of hydrogenated menhaden oil shortening blends in cookies, crackers, and snacks. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, V. 73, no. 2, pp. 167–172.
21. Choe E., Min D.B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2006, V. 5, no. 4, pp. 169–186.
22. Myers R.A., Fuller E., Yang W. Identification of native catechin fatty acid esters in green tea (*Camellia sinensis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013, V. 61, no. 47, pp. 11484–11493.
23. Hamdy M.H. Synthesis and characterization of phenolic lipids. In *Phenolic Compounds – Natural Sources, Importance and Applications*. London, 2017. Chapter 4, pp. 89–116.
24. Zieniuk B., Białecka-Florjańczyk E., Wierzchowska K., Fabiszewska A. Recent advances in the enzymatic synthesis of lipophilic antioxidant and antimicrobial compounds. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2022, V. 38, article 11.
25. Shahidi F. Zhong, Y. Novel antioxidants in food quality preservation and health promotion. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2010, V. 112, pp. 930–940.
26. Zhao W., Sun J., Xiang H., Zeng Y., Li X., Xiao H., Chen D., Ma R. Synthesis and biological evaluation of new flavonoid fatty acid esters with anti-adipogenic and enhancing glucose consumption activities. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. 2011, V. 19, no. 10, pp. 3192–3203.
27. Zieniuk B., Groborz K., Wołoszynowska M., Ratusz K., Białecka-Florjańczyk E., Fabiszewska A. Enzymatic synthesis of lipophilic esters of phenolic compounds, evaluation of their antioxidant activity and effect on the oxidative stability of selected oils. *Biomolecules*. 2021, V. 11, no. 2, article 314.
28. Villeneuve P. Lipases in lipophilization reactions. *Biotechnology Advances*. 2007, V. 25, no. 6, pp. 515–536.
29. Shmalko N.A. Composition and lipid properties of wheat and amaranth flour. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2011, no. 4, pp. 67–72. (In Russian)
30. Yang Z., Zhou Y., Xing J.-J., Guo X.-N., Zhu K.-X. Influence of extrusion on storage quality of dried oat noodles: Lipid degradation and off-flavours. *Journal of Cereal Science*. 2021, V. 101, article 103316.
31. Doehlert D.C., Angelikousis S., Vick B. Accumulation of oxygenated fatty acids in oat lipids during storage. *Cereal Chem.* 2010, V. 87, no. 6, pp. 532–537.
32. Liu S., Li Y., Obadi M., Jiang Y., Chen Z., Jiang S., Xu B. Effect of steaming and defatting treatments of oats on the processing and eating quality of noodles with a high oat flour content. *Journal of Cereal Science*. 2019, V. 89, article 102794.
33. Bialek M., Rutkowska J., Bialek A., Adamska A. Oxidative stability of lipid fraction of cookies enriched with chokeberry polyphenols extract. *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*. 2016, V. 66, no. 2, pp. 77–84.
34. McGorin R.J. Key aroma compounds in oats and oat cereals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2019, V. 67, no. 50, pp. 13778–13789.
35. Gonçalves S., Moreira E., Grosso C., Andrade P.B., Valentão P., Romano A. Phenolic profile, antioxidant activity and enzyme inhibitory activities of extracts from aromatic plants used in Mediterranean diet. *J Food Sci Technol*. 2017, V. 54, no. 1, pp. 219–227.
36. Buchholz T., Melzig M.F. Polyphenolic compounds as pancreatic lipase inhibitors. *Planta Med.* 2015, V. 81, no. 10, pp. 771–783.
37. Lakey-Beitia J., Burillo A.M., La Penna G., Hegde M.L., Rao K.S. Polyphenols as potential metal chelation compounds against alzheimer's disease. *J Alzheimers Dis.* 2021, V. 82, no. s1, pp. S335–S357.
38. Olszowy M. What is responsible for antioxidant properties of polyphenolic compounds from plants? *Plant Physiology and Biochemistry*. 2019, V. 144, pp. 135–143.
39. Verado V., Riciputi Y., Messia M.C., Vallicelli M., Falasca L., Marconi E., Caboni M.F. Dietary fiber and flavan-3-ols in shortbread biscuits enriched with barley flours co-products. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 2011, V. 62, no. 3, pp. 262–269.
40. Kozłowska M., Żbikowska A., Szpicer A., Półtorak A. Oxidative stability of lipid fractions of sponge-fat cakes after green tea extracts application. *J. Food Sci. Technol.* 2019, V. 56, no. 5, pp. 2628–2638.

41. Ayala A., Muñoz M.F., Argüelles S. Lipid peroxidation: production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxid Med Cell Longev.* 2014, V. 2014, article 360438.
42. Skiera C., Steliopoulos P., Kuballa T., Holzgrabe U., Diehl B. ¹H NMR approach as an alternative to the classical *p*-anisidine value method. *Eur. Food Res. Technol.* 2012, V. 235, no. 6, pp. 1101–1105.
43. Castro-López C., Sánchez-Alejo E.J., Saucedo-Pompa S., Rojas R., Aranda-Ruiz J., Martínez-Avila G.C.G. Fluctuations in phenolic content, ascorbic acid and total carotenoids and antioxidant activity of fruit beverages during storage. *Heliyon.* 2016, V. 2, no. 9, article e00152.
44. Pinelo M., Manzocco L., José Nuñez M., Nicoli M.C. Interaction among phenols in food fortification: negative synergism on antioxidant capacity. *J. Agric. Food Chem.* 2004, V. 52, no. 5, pp. 1177–1180.
45. Piljac-Žegarac J., Valek L., Martinez S., Belščak A. Fluctuations in the phenolic content and antioxidant capacity of dark fruit juices in refrigerated storage. *Food Chemistry.* 2009, V. 113, no. 3, pp. 394–400.
46. Sánchez-Mundo M.L., Escobedo-Crisantes V.M., Mendoza-Arvizu S., Jaramillo-Flores M.E. Polymerization of phenolic compounds by polyphenol oxidase from bell pepper with increase in their antioxidant capacity. *CyTA – Journal of Food.* 2016, V. 14, no. 4, pp. 594–603.
47. Nagarajan S., Nagarajan R., Kumar J., Salemme A., Togna A.R., Saso L., Bruno F. Antioxidant Activity of Synthetic Polymers of Phenolic Compounds. *Polymers.* 2020, V. 12, no. 8, article 1646.
48. de Oliveira F.K., Santos L.O., Buffon J.G. Mechanism of action, sources, and application of peroxidases. *Food Research International.* 2021, V. 143, article 110266.
49. Hendrickx M., Saraiva J., Lyssens J., Oliveira J., Tobback P. The influence of water activity on thermal stability of horseradish peroxidase. *International Journal of Food Science & Technology,* 1992, V. 27, no. 1, pp. 33–40.
50. Korbel E., Servent A., Billaud C., Brat P. Heat inactivation of polyphenol oxidase and peroxidase as a function of water activity: a case study of mango drying. *Drying Technology.* 2013, V. 31, no. 13-14, pp. 1675–1680.
51. Criste A., Urcan A.C., Bunea A., Pripon Furtuna F.R., Olah N.K., Madden R.H., Corcionivoschi N. Phytochemical composition and biological activity of berries and leaves from four romanian sea buckthorn (*Hippophae Rhamnoides* L.) varieties. *Molecules.* 2020, V. 25, no. 5, pp. 1170–1190.
52. Saviranta N.M.M., Julkunen-Tiitto R., Oksanen E., Karjalainen R.O. Leaf phenolic compounds in red clover (*Trifolium pratense* L.) induced by exposure to moderately elevated ozone. *Environmental Pollution,* 2010, V. 158, no. 2, pp. 440–446.
53. Drenin A.A., Botirov E.Kh. Flavonoids and isoflavones of plants of the genus *Trifolium* L. Structural diversity and biological activity. *Khimija Rastitel'nogo Syr'ja.* 2017, no. 3, pp. 39–53. (In Russian)

Информация об авторах

Варвара Анатольевна Артемьева – аспирант кафедры технологии пищевых производств

Тимур Анварович Ямашев – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии пищевых производств

Ольга Алексеевна Решетник – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии пищевых производств

Information about the authors

Varvara A. Artemieva, Postgraduate Student, Department of Food Production Technologies

Timur A. Yamashev, Ph.D., Associate Professor of the Department of Food Production Technologies

Olga A. Reshetnik, D. Sc., Professor, Head of the Department of Food Production Technologies

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflicts of interests

Статья поступила в редакцию 28.08.2021

Одобрена после рецензирования 14.03.2022

Принята к публикации 17.03.2022

The article was submitted 28.08.2021

Approved after reviewing 14.03.2022

Accepted for publication 17.03.2022