

4. Розробка білкових наноструктурованих добавок із квасолі / Р. Ю. Павлюк [та ін.] // Прогресивна техніка та технології харчових виробництв, ресторанного та готельного господарств і торгівлі. Економічна стратегія і перспективи розвитку сфери торгівлі та послуг : міжнар. наук.-практ. конф., присвячена 45-річчю ХДУХТ, 18 жовтня 2012 р. : [тези у 2-х ч.]. – Х. : ХДУХТ, 2012. – Ч. 1. – С. 183 – 186.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Ю.Г. Наконечна, К.В. Кострова, С.М. Лосева, Н.В. Бутенко, 2013.

УДК 664.8.037.5:634.3

Р.Ю. Павлюк, д-р техн. наук (ХДУХТ, Харків)

В.В. Погарська, д-р техн. наук (ХДУХТ, Харків)

Н.М. Тимофєєва (КП «КДХ», Харків)

Н.П. Максимова (ХДУХТ, Харків)

А.А. Берестова (ХДУХТ, Харків)

Т.О. Борисенко (ХДУХТ, Харків)

НАНОТЕХНОЛОГІЇ ЗАМОРОЖЕНИХ ПЮРЕ ІЗ ПЛОДІВ ЦИТРУСОВИХ З УНІКАЛЬНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Розроблено нанотехнології заморожених пюре із плодів цитрусових у наноструктурованій формі з унікальними якісними характеристиками. Виявлено, що під час криогенного «шокового» заморожування плодів та низькотемпературного подрібнення відбувається значна криодеструкція та активація окиснювальних ферментів. Розкрито механізм цього процесу. Показано, що під час криогенного «шокового» заморожування відбувалась інактивація ферментів.

Разработаны нанотехнологии замороженных пюре из плодов цитрусовых в наноструктурированной форме с уникальными качественными характеристиками. Выявлено, что при криогенном «шоковом» замораживании плодов и низкотемпературном измельчении происходит значительная криодеструкция и активация окислительных ферментов. Раскрыт механизм этого процесса. Показано, что во время криогенного «шокового» замораживания происходила инактивация ферментов

Developed nanotechnology frozen mashed citrus fruits in nanostructured form with unique quality-governmental characteristics. It was found that for cryogenic 'shocks' freezing of fruits and low-temperature drying is carried considerable cryosurgery and activation of oxidative enzymes. Was disclosed the

mechanism of this process. Was developed a new method of low-temperature inactivation of oxidative enzymes of citrus fruit at cryogenic "shock" freeze when using high and ultra-high speeds, which completely inactivate enzymes

Постановка проблеми в загальному вигляді. У даний час спостерігається загальне погіршення екологічної ситуації на всій Землі, яке привело до істотного збільшення популярності продуктів оздоровчої дії, спрямованої на підвищення імунітету, попередження старіння та ін.

У зв'язку з цим в усьому світі гостро стоїть проблема створення нового покоління продуктів, так званої «здорової їжі», яка відповідала б реаліям сьогодення. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), продукти XXI століття повинні не тільки мати збалансований хімічний склад, але й відрізнятися високим вмістом біологічно активних речовин (БАР), таких як вітаміни, природні антиоксиданти, незамінні амінокислоти, що виконують функції геропротекторів, імуномодуляторів та ін. [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки в міжнародній практиці усе більш широке застосування для збагачення харчових продуктів, у тому числі молочних і кисломолочних, знаходять природні добавки з різної рослинної сировини, що містять значну кількість вітамінів, каротиноїдів, вільних амінокислот, мінеральних речовин, природних антиоксидантів. В Україні спостерігається дефіцит таких добавок-наповнювачів для харчових продуктів із рослинної сировини в формі порошків, паст, заморожених пюре з високим вмістом БАР. Наразі вони майже не виробляються в Україні, відсутні високі технології їх отримання. Традиційно під час виготовлення продуктів харчування як фруктові наповнювачі використовують джеми, повидло, пюре, підварки, топінги але вони відрізняються низьким вмістом вітамінів та інших БАР. У зв'язку з цим актуальною є розробка таких добавок із використанням високих технологій, у тому числі кріотехнологій. Великою популярністю в усьому світі користуються заморожені добавки із плодово-ягідної сировини.

Серед плодово-ягідної сировини особливе місце займають цитрусові плоди (апельсини та лимони), які мають унікальні цілющі властивості, пов'язані з високим вмістом БАР (аскорбінової кислоти, фенольних сполук, терпеноїдів, незамінних амінокислот, дубильних речовин та ін.). Проте вони не знайшли належного застосування в Україні у профілактичному харчуванні, харчовій та фармацевтичній промисловості [2].

Добавки із citrusових використовуються, в основному, у вигляді настоїв та соків. Наповнювачі у формі пюре та заморожених дрібнодисперсних продуктів із них відсутні.

Труднощі під час переробки citrusових пов'язані з тим, що вони мають досить щільну та товсту шкірочку – цедру, яка важко піддається переробці та зазвичай із неї отримують водно-спиртові настої, а із м'якоті – соки. Вичавки із цедри citrusових після екстракції використовуються на корм худобі та на добрива, що не є рентабельним. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів і розробка технології добавок із citrusових плодів із максимальним збереженням БАР та без відходів. В якості таких технологічних прийомів при отриманні дрібнодисперсних добавок авторами було запропоновано комплексне використання криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного низькотемпературного подрібнення і отримання пюре в наноструктурованій формі.

Відомо, що одним із основних чинників під час переробки плодів та овочів, які впливають на ступінь зберігання вітамінів, антоціанів, каротиноїдів та інших БАР, у тому числі під час заморожування є інактивація окиснювальних ферментів. Використання різних технологічних прийомів для інактивації ферментів (бланшування – ошпарювання гострою парою, короткочасне занурення у воду, варіння, обробка у вакуумі, витримання у розчинах кухонної солі, лимонної кислоти різної концентрації, електромагнітна та НВЧ-обробка, пастеризація, стерилізація та ін.) достатньо добре вивчено. Що стосується впливу низьких температур на активність ферментів під час заморожування, то тут багато питань, які мало вивчені та залишаються відкритими, а отримані дані носять суперечливий характер. На даний час встановлено, що після заморожування плодів і овочів спостерігається деяка активація окиснювальних ферментів (на 25...30% більше порівняно з вихідною сировиною), які при мінус 20...25° С зупиняють свою дію, але після розморожування протягом однієї години ферментативна активність окиснювальних ферментів повністю відновлюється, що призводить до значних втрат БАР та клітинного соку. Ці закономірності були встановлені багатьма вченими, як зарубіжними, так і вітчизняними під час заморожування та розморожування плодів та овочів із використанням різних швидкостей заморожування, в тому числі «шокового» заморожування. Не до кінця виявлені механізми цих процесів. У зв'язку з цим актуальним є виявлення таких технологічних прийомів під час заморожування плодів та овочів, які б дозволили

повністю інактивувати окиснювальні ферменти, які призвели б до незворотної денатурації та коагуляції білкової глобули ферментів та блокували їх активні центри, що не дозволило б під час розморожування відновити їх ферментативну активність.

Мета та завдання статті. Розробка кріогенної нанотехнології заморожування плодів цитрусових (лимонів та апельсинів із цедрою), а також наноструктурованих пюре із них, виявлення закономірностей впливу різних швидкостей заморожування до різних кінцевих температур продукту, у тому числі «шокового» заморожування та кріодеструкції при низькотемпературному подрібненні на окиснювальні ферменти, отримання пюре з рекордними характеристиками і їх використання під час виготовлення молочних продуктів оздоровчого призначення.

Виклад основного матеріалу дослідження. У ХДУХТ вперше в міжнародній практиці розроблена нова технологія наноструктурованих заморожених пюре отриманих за допомогою кріогенного «шокового заморожування» з використанням рідкого та газоподібного азоту та дрібнодисперсного низькотемпературного подрібнення із плодів цитрусових із цедрою разом із високим вмістом БАР з розміром частинок в десятки разів менше за традиційне. Від традиційних технологій нова інноваційна відрізняється використанням кріодеструкції та механоактивації рослинної тканини та клітини, а також кріодеструкції та механодеструкції нанокомплексів БАР – біополімерів, їх трансформацію у низькомолекулярні речовини, які знаходяться у вільному стані з розміром молекул біля нанометра.

Плоди заморожували в програмному кріогенному скороморозильному апараті до температури -18, -30, -35, -40, -50° С та подрібнювали в низькотемпературному подрібнювачі-активаторі при температурі не вище -15° С. Отримане наноструктуроване пюре з плодів цитрусових має принципово нові властивості, а саме: у декілька разів краще розчиняється та диспергується у воді (у порівнянні з пюре, що виготовлено за традиційною технологією), відрізняється в 2-3 рази вищим, ніж у свіжих плодах, вмістом низькомолекулярних БАР у вільному стані та має потенційні імуномодулюючі властивості. Характеристику БАР в наноструктурованих пюре із плодів цитрусових порівняно зі свіжими та замороженими плодами цитрусових наведено в таблиці 1.

Показано, що за умов заморожування та низькотемпературного подрібнення плодоовочевої сировини, яке супроводжується процесами кріодеструкції та механоактивації, відбувається більш повне вилучення БАР із зв'язаного з біополімерами стану у вільний.

Збільшення становить залежно від виду БАР від 1,6 до 2,0 разів відносно вихідної свіжої сировини. Так, масова частка аскорбінової кислоти вилучається на 161...203,5%, фенольних сполук на 172...174%, флавонолових глікозидів на 172...201%.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика вмісту БАР у свіжих і заморожених цитрусових плодах та в наноструктурованих пюре із них

Продукт	Масова частка			
	Л-аскорбінової к-ти, мг в 100 г	Фенольних сполук (за хлорогеновою кислотою), мг в 100 г	Флавонолових глікозидів (за рутиним), мг в 100 г	Каротину, мг в 100 г
Лимон із цедрою свіжий	40,0±2,8	1270,2±11,0	470,2±7,4	0,12±0,01
Лимон із цедрою заморожений (часточками)	60,2±4,1	1700,4±19,0	682,0±10,8	0,15±0,01
Наноструктуроване пюре з лимона із цедрою	81,4±4,8	2150,4±12,4	810,0±8,6	0,20±0,01
Апельсин із цедрою свіжий	50,0±5,1	980,2±9,6	282,4±5,1	0,10±0,01
Апельсин із цедрою заморожений (часточками)	80,6±5,3	1420,4±11,8	480,2±6,8	0,15±0,01
Наноструктуроване пюре із апельсина із цедрою	110,0±6,2	1702,3±11,6	568,6±7,2	0,20±0,01

Механізм збільшення вилучення низькомолекулярних БАР із клітин та переходу їх із зв'язаного з біополімерами стану у вільний пов'язаний із тим, що у разі заморожування та низькотемпературного подрібнення виникає криодеструкція та механокрекінг, які призводять до руйнування водневих зв'язків та індукційної взаємодії між указаними речовинами.

У роботі отримано нові заморожені наноструктуровані пюре з цитрусових із високим вмістом БАР з унікальними якісними характеристиками, які за якістю та вмістом біологічно активних речовин значно перевищують вихідну сировину.

Паралельно в роботі під час розробки технологій нових наноструктурованих пюре з плодів цитрусових контролювали активність пероксидази та каталази. Показано, що у разі повільних швидкостей заморожування до температури мінус 18° С плодів цитрусових (лимонів та апельсинів із цедрою) відбувалась активація окиснювальних ферментів – пероксидази та поліфенолоксидази на

30...40%. Так, активація поліфенолоксидази складала від 130% (в апельсині із цедрою) до 140% (у лимоні з цедрою), пероксидази від 130,0% (в апельсинів із цедрою) до 135,0% (у лимоні з цедрою) (таблиця 2, рисунок 1; 2).

Таблиця 2 – Вплив «шокового» заморожування, кріодеструкції та механоактивації на активність окиснювальних ферментів за умов низькотемпературного подрібнення плодів цитрусових

Продукт	Лимон з цедрою				Апельсин з цедрою			
	Активність пероксидази		Активність поліфенолоксидази		Активність пероксидази		Активність поліфенолоксидази	
	мл 0,01 N йоду до СР	% до вихід.	мл 0,01 N йоду до СР	% до вихід.	мл 0,01 N йоду до СР	% до вихід.	мл 0,01 N йоду до СР	% до вихід.
Вихідна сировина	304,0	100,0	33,0	100,0	247,0	100,0	24,6	100,0
Заморожені плоди до -18°С	412,2	135,8	46,2	140,2	320,0	130,4	31,9	129,7
Плоди розморожені	302,0	99,3	32,2	97,5	248,2	101,0	23,9	96,8
Пюре із плодів, що були заморожені до -18° С та подрібненні при -10° С	1064,0	350,2	148,5	450,0	988,2	400,1	88,1	358,0
Розморожене пюре	310,2	101,9	32,8	99,9	250,2	101,2	24,8	100,2
«Шокове» заморожування плодів до -35° С	1,3	0,4	1,30	3,9	1,8	0,7	2,2	0,9
Розморожені плоди після «шокового» заморожування	0	0	1,2	3,7	1,5	0,6	2,0	0,8
Пюре із плодів після «шокового» заморожування	1,9	0,6	1,0	3,0	0	0	1,0	0,4
Розморожене пюре із плодів після «шокового» заморожування	0	0	0	0	0	0	0	0

Отримані результати наукових досліджень узгоджуються з даними вчених, таких як: А.Т. Марх, А.Ф. Загібалов, Є.Г. Кротов. Показано також, що під час розморожування плодів та овочів протягом години активність окиснювальних ферментів складала 95...98% по відношенню до вихідної сировини, а втрати клітинного соку – від 10 до 15%.

Виявлено, що під час заморожування плодів до -18°C із подальшим низькотемпературним дрібнодисперсним подрібненням при -10°C відбувалась значна активація окиснювальних ферментів у 3,5-4,5 рази вище, ніж у вихідній сировині (таблиця 1, рисунок 1; 2).

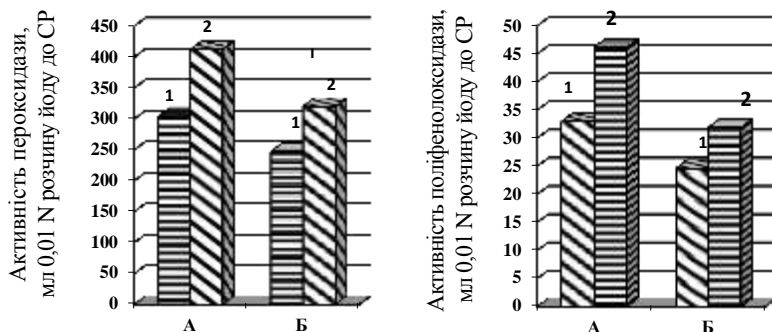


Рисунок 1 – Вплив традиційного заморожування до температури мінус 18°C на активність окиснювальних ферментів плодів цитрусових: пероксидази (I) та поліфенолоксидази (II), де А – лимон з цедрою, Б – апельсин з цедрою; 1 – вихідна сировина; 2 – заморожена сировина

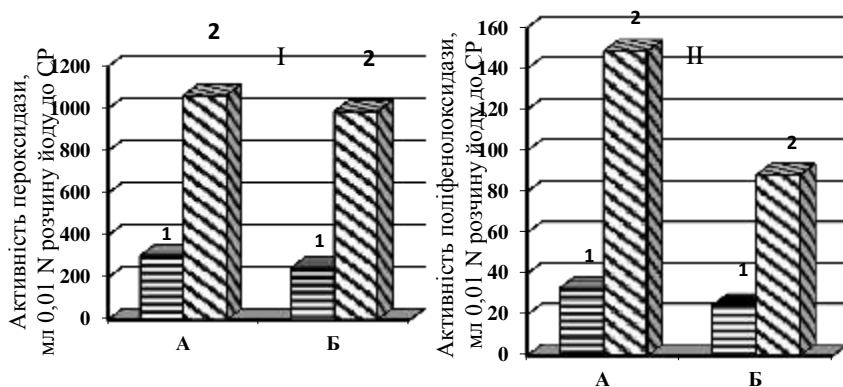


Рисунок 2 – Активація окиснювальних ферментів плодів цитрусових шляхом криодеструкції за умов низькотемпературного подрібнення (-10°C): пероксидази (I) та поліфенолоксидази (II), де А – лимон із цедрою; Б – апельсин із цедрою; 1 – вихідна сировина; 2 – заморожена сировина

Відомо, що активація молекул ферментів може бути проведена шляхом збільшення їх кінетичної енергії, тобто шляхом збільшення швидкості їх руху за умов підвищення температури. Згідно з теорією

видатного вченого-біохіміка А.І. Опаріна під час теплової обробки сировини за температури $+35\dots+50^{\circ}\text{C}$ відбувається активація ферментів (тобто настає температурний оптимум дії ферментів) в 3,5-4,5 разів вище по відношенню до вихідної активності. У зв'язку з цим можна припустити, що і при низькотемпературній деструкції, яка включає низькотемпературну складову, перемішування, дрібнодисперсне подрібнення та наявність дрібних кристалів льоду, які виконують роль активаторів ферментів плодів під час отримання із них однорідних гомогенних пюре. При цьому відбувається суттєва активація окиснювальних ферментів (їх активність збільшується в 4 - 4,5 рази відносно вихідної активності). Це явище нами виявлено вперше в міжнародній практиці. Механізм цього процесу, очевидно, пов'язаний із тим, що під час кріодеструкції клітин, проходить також деструкція наноконструкцій біополімерів і БАР, самих біополімерів, частина ферментів вивільнюється із зв'язаного стану і переходить у вільний стан, відбувається активація активних центрів ферментів мікрокристалами льоду, які, як відомо, під час подрібнення деякої сировини у ході отримання гомогенних систем (наприклад, молочних коктейлів, морозива та ін.) виступають як структуроутворювачі. У зв'язку з цим можна передбачити те, що в даному випадку мікрокристали льоду рухаються як мікроножі, інтенсифікують процес кріодеструкції та активують активні центри ферментів. Під час розморожування пюре висока активність окиснювальних ферментів призводить до втрат БАР та погіршення якості продукції.

Таким чином, у разі повільних швидкостей заморожування плодів цитрусових та їх подальшого низькотемпературного подрібнення необхідно вжити заходи з інактивації окиснювальних ферментів (наприклад, під час підготовки сировини до заморожування або при кріодеструкції та ін.).

Також виявлено, що при високих та надвисоких швидкостях заморожування до температури $-35\dots-40^{\circ}\text{C}$, тобто при «шоковому» заморожуванні із застосуванням газоподібного та рідкого азоту окиснювальні ферменти повністю інактивуються, що, очевидно, пов'язано із значною незворотною денатурацією та кріодеструкцією білкових глобул ферментів та повною інактивацією їх активних центрів (таблиця 1, рисунок 3).

Показано, що під час розморожування плодів цитрусових, заморожених до $-35\dots-40^{\circ}\text{C}$ із використанням «шокового» заморожування, протягом однієї години активність окиснювальних ферментів не відновлювалась. Встановлено, що у разі «шокового» заморожування плодів цитрусових, а також отримання наноструктурованих пюре із них не спостерігаються втрати клітинного

соку, на відміну від традиційного заморожування. Механізм цього процесу, очевидно, пов'язаний із тим, що під час «шокового» заморожування відбувається також інактивація і гідролітичних ферментів, таких як целюлази, пектинази, протеази та інші, які призводять до гідролізу біополімерів клітин, до окремих їх складових, які переходять у розчинну форму, що відображається у втратах клітинного соку.

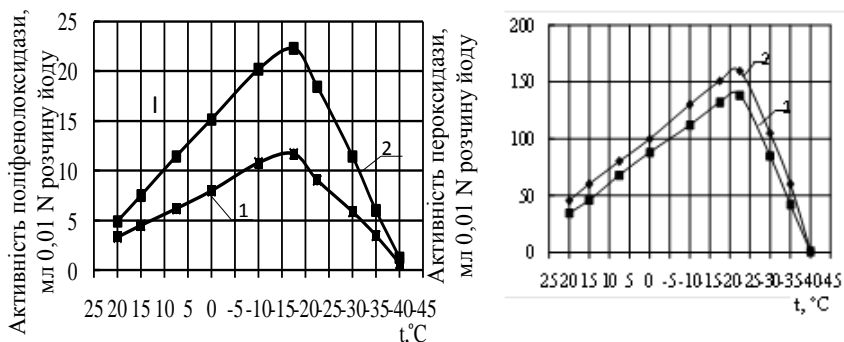


Рисунок 3 – Вплив низької температури та кріодеструкції при кріогенному подрібненні на активність поліфенолоксидази (I) та пероксидази (II) плодів citrusових: 1 – апельсин із цедрою подрібнений; 2 – лимон із цедрою подрібнений

Висновки. Таким чином, виявлено, що під час традиційного заморожування до -18°C та кріодеструкції за умов низькотемпературного подрібнення відбувається значна активація окиснювальних ферментів (в 3,5-4,5 рази вище, ніж у вихідній та замороженій сировині). Розкрито механізм цього процесу та розроблено рекомендації щодо низькотемпературної інактивації ферментів. Також виявлено, що під час «шокового» заморожування з використанням високих та надвисоких швидкостей до температури $-35\text{...}-40^{\circ}\text{C}$ із застосуванням рідкого та газоподібного азоту відбувається повністю інактивація окиснювальних ферментів і під час розморожування продуктів ферменти не відновлюються. Кінцевим результатом роботи є розробка проекту НТД на наноструктуровані пюре із плодів citrusових та оздоровчі продукти, які розроблено на їх основі. Нові види пюре пройшли апробацію у виробничих умовах на підприємствах Харкова: НПФ «КРІАС-1», НПФ «ФІПАР», ТОВ СУП «Полюс ЛТД», АТЗТ «Хладопром».

Список літератури

1. Павлюк Р. Ю. Новые технологии витаминных углеводовсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия : монография / Р. Ю. Павлюк, А. И. Черевко, И. С. Гулий ; Харьк. гос. академия технологии и организации питания ; Укр. гос. ун-т пищ. техн. – Х. ; К., 1997. – 285 с.
2. Кретович В. П. Биохимия растений / В. П. Кретович. – М. : Высш. шк., 1980. – 447 с.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Н.М. Тимофєєва, Н.П. Максимова, А.А. Берестова, Т.О. Борисенко, 2013.

УДК 664.002.3:663.8

В.В. Погарська, д-р техн. наук, проф.

Р.Ю. Павлюк, д-р техн. наук, проф.

Н.В. Коробець, канд. техн. наук, доц.

І.В. Ткаченко, магістрант

НАНОТЕХНОЛОГІЇ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ХЛОРОФІЛОВМІСНИХ РОСЛИННИХ ОЗДОРОВЧИХ ДОБАВОК-БАРВНИКІВ

Науково обґрунтовано та розроблено нанотехнології дрібнодисперсних рослинних оздоровчих добавок-барвників із зелені петрушки та кропу з рекордним вмістом хлорофілу і каротиноїдів із використанням процесів механодеструкції та механоактивації.

Научно обоснована и разработана нанотехнология мелкодисперсных растительных оздоровительных добавок-красителей из зелени петрушки и укропа с рекордным содержанием хлорофилла и каротиноидов с использованием процессов механодеструкции и механоактивации.

Scientifically motivated and is designed nanotechnology powdery finely divided additives of vegetable health additions-dyes is scientifically reasonable and worked out from greenery of parsley and dill with record contents of the chlorophyll and carotin with use the processes mehanodestructure and mehanoaktivacii.

Постановка проблеми у загальному вигляді. На підприємствах агропромислового комплексу України та в міжнародній практиці одним із перспективних напрямів переробки плодів і овочів, які є основним джерелом вітамінів, природних антиоксидантів та інших біологічно активних речовин (БАР) для організму людини, є пошук і розробка принципово нових високих технологій та нанотехнологій консервування