

Р.Ю. Павлюк, д-р техн. наук
В.В. Погарська, канд. техн. наук
С.М. Лосева
Н.П. Максимова
А.С. Маціпура, асп.

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА АКТИВАЦІЯ ГІДРОФІЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРОТИНОЇДІВ ПІД ЧАС ПЕРЕРОБКИ КАРОТИНОВМІСНИХ ОВОЧІВ

Виявлено закономірності та механізм впливу заморожування на збереження каротиноїдів та активацію їх гідрофільних властивостей під час переробки каротиновмісних овочів та отримання заморожених БАД – фарбників-збагачувачів водорозчинними формами каротиноїдів.

Выявлены закономерности и механизм влияния замораживания на сохранность каротиноидов и активацию их гидрофильных свойств при переработке каротинсодержащих овощей и получении замороженных БАД – красителей-обогатителей водорастворимыми формами каротиноидов.

Conformities to the law and the mechanism of influence of freezing on safety carotenoids and their activation hydrophilic properties at processing carotin containing vegetables and reception frozen BAA – dyes-dresser by watersoluble forms carotenoids.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Традиційно каротиноїдні пігменти рослинної сировини відносять до класу жиророзчинних речовин, які використовують у харчовій промисловості для підфарбування, а також вітамінізації жиромісних, молочних продуктів, кондитерських виробів, плодовоочевої продукції. З цією метою в харчові продукти вводять переважно масляні форми бета-каротину мікробіологічного та синтетичного походження, масляні екстракти рослинної сировини (обліпихи, шипшини, моркви, шафрану), а також водорозчинну форму (ВФ) штучного бета-каротину. Як було встановлено японськими дослідниками за останні роки, масляна форма бета-каротину під час зберігання продуктів з її використанням швидко окислюється та має канцерогенну дію. У зв'язку з цим, актуальним є збагачення продуктів водорозчинними формами каротиноїдів (КР) не тільки штучного, а і природного походження з натуральної каротиновмісної рослинної сировини (КВРС). На сьогоднішній день робіт щодо виявлення способів переробки КВРС, що приводять до активації гідрофільних (водорозчинних) властивостей КР, до трансформації жи-

порозчинної форми у водорозчинну, а також з розробки технологій виробництва БАД у формі порошків, паст, заморожених продуктів з високим вмістом ВФ каротиноїдів, за винятком, отриманих на базі кафедри технології консервування ХДУХТ, практично немає. Наявні в літературі дані носять розрізнений несистематизований характер.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Протягом останніх 10 років на базі кафедри технології консервування ХДУХТ було вичено вплив різних способів технологічної обробки (термічної обробки, подрібнення) традиційної для України КВРС (моркви, гарбуза, томатів, солодкого перцю) на збереження каротиноїдів, трансформацію їх у водорозчинну форму (активацію гідрофільних властивостей), цис–транс-ізомеризацію, а також на зміни засвоєння каротиновмісної сировини після теплової та механічної обробки [1-3].

Показано, що під час бланшування та більш тривалої термообробки КВРС відбувається збільшення в 1,5…2 рази масової частки каротиноїдів порівняно зі свіжою сировиною та паралельно відбувається трансформація каротиноїдів із жиророзчинної форми у водорозчинну. Під час термообробки 50% каротиноїдів трансформуються у водорозчинну форму, співвідношення жиророзчинної та водорозчинної форм каротиноїдів становить 1:1.

Виявлено механізм впливу термообробки на збереження і трансформацію каротиноїдів, який, на наш погляд, можна пояснити таким чином. У рослинній сировині каротиноїди знаходяться у вільному та зв'язаному з біополімерами (білком, полісахаридами, фенольними сполуками та ін.) стані. Каротиноїди можуть бути зв'язані за допомогою гідрофільних груп біополімерів (таких, як SH^- , $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}^-$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$), гідрофобних груп, індукційної взаємодії. Під час термообробки з каротиноїдами одночасно відбуваються два процеси.

Перший із них – перехід частини каротиноїдів із зв'язаного з біополімерами стану у вільний за рахунок руйнування послаблених термообробкою зв'язків між ними. При цьому відбувається руйнування водневих зв'язків, послаблення індукційної взаємодії. У результаті масова частка каротиноїдів, що знаходяться у вільному стані збільшується, що фіксується хімічними методами досліджень.

Другий процес пов'язаний зі структурною перебудовою молекул каротиноїдів. Під впливом термообробки частина молекул каротиноїдів за місцем ненасичених подвійних зв'язків може піддаватись комплексоутворенню та структурній перебудові молекул із гідрофільними групами біополімерів (білків, вуглеводів, фенольних сполук та ін.), при цьому утворюються водорозчинні форми каротиноїдів – во-

дорозчинні комплекси каротиноїдів із залишками гідрофільних груп біополімерів.

Отримані результати щодо збільшення масової частки каротиноїдів під час теплової обробки каротиновмісних овочів були підтвердженні методом спектрального аналізу при вивченні спектрів поглинання каротиноїдів в етанолі. Показано, що форми спектрів каротиноїдів свіжих та каротиновмісних овочів після теплової обробки однакові та відрізняються між собою тільки величиною оптичної густини, яка після теплової обробки збільшується. Однакова форма спектрів свідчить про те, що під час теплової обробки окислення каротиноїдів не відбувається.

У процесі вивчення ізомеризації каротиноїдів під впливом теплової обробки було встановлено, що під час термообробки незначна частина транс-ізомерів переходить у цис-форму (2...3%), тобто неферментативне окислення практично не відбувається.

Таким чином, було встановлено, що у разі термообробки КВРС відбувається збільшення масової частки каротиноїдів та трансформація половини з них в водорозчинну форму.

Вивчено вплив грубого (до часток розміром 50...250 мкм) та дрібнодисперсного (до 5...20 мкм) подрібнення на каротиноїди висушеній бланшованої КВРС. Показано, що під час дрібнодисперсного подрібнення відбувається додаткове збільшення масової частки каротиноїдів на 25...30% та паралельно збільшення водорозчинної форми каротиноїдів, масова частка якої в 1,5...1,7 рази вища за жиророзчинну форму.

Виявлено механізм утворення та збільшення водорозчинних комплексів каротиноїдів під впливом дрібнодисперсного подрібнення, який, на наш погляд, можна пояснити деградацією зв'язків між біополімерами та каротиноїдами, що знаходяться з ними у зв'язаному після теплової обробки стані. Частина каротиноїдів за умов дрібнодисперсного подрібнення відщеплюється разом із залишками гідрофільних груп біополімерів, таких, наприклад, як: SH⁻, -NH₂, -COOH⁻, -OH, -COH. Деградація зв'язків відбувається в найбільш лабільних ланках біополімерів, що з єдині з каротиноїдами, на яких виникає критична напруга під час дрібнодисперсного подрібнення.

Таким чином, було встановлено, що використання вказаних технологічних прийомів (термообробки, подрібнення) дає змогу активізувати гідрофільні властивості каротиноїдів – перевести частину їх із жиророзчинної форми у водорозчинну.

Отримані результати досліджень були використані в розробці технологій функціональних оздоровчих добавок у формі дрібнодисперсних порошків та гомогенних паст із КВРС. Була вивчена їх водороз-

чинна здатність, диспергування у водному середовищі, а також проведено порівняння ступеня засвоєння свіжих та бланшованих каротиномісних овочів. Показано, що отримані порошкоподібні та пастоподібні добавки з КВРС добре розчиняються у воді та утворюють при цьому стабільну систему, що не розшаровується протягом двох годин.

За допомогою методу біотестування тест-культур інфузорій (за генеративною активністю одноклітинних) показано, що порівняно зі свіжими каротиномісними овочами бланшовані овочі засвоюються краще приблизно на 1/3, а засвоюваність дрібнодисперсних порошків та паст в 2 рази краща, ніж грубо подрібнені, що повязано з більш високим вивільненням біологічно активних та харчових речовин під час дрібнодисперсного подрібнення порошків та пюре з КВРС.

Відомо, що одним з прогресивних способів зберігання та консервування рослинної сировини, що використовується у світовій практиці, є заморожування. Вирішальним моментом при цьому є швидкість заморожування. На сьогоднішній день серед багатьох існуючих способів заморожування перевага надається заморожуванню з використанням газоподібного та рідкого азоту. Літературних даних про вплив заморожування на якість сировини за вмістом біологічно активних речовин, кількістю мікроорганізмів, за винятком робіт наукової школи проф. Павлюк Р.Ю., практично немає. Крім того, вони носять суперечливий характер. Літературних даних відносно впливу заморожування на каротиноїди дуже мало. Відомо, що спостерігаються втрати каротиноїдів як під час заморожування, так і за умов зберігання при низьких температурах.

У зв'язку з цим завданням роботи також було вивчення впливу заморожування з різною швидкістю на збереження каротиноїдів та трансформацію їх у водорозчинну форму.

Мета та завдання статті – теоретичне та експериментальне вивчення закономірностей і механізму впливу заморожування (із повільною швидкістю та «шокового») на збереження каротиноїдів та активацію їх гідрофільних властивостей під час переробки каротиномісних овочів.

Виклад основного матеріалу дослідження. Вивчено вплив заморожування з повільною швидкістю в традиційній морозильній камері до температури $-18\dots-20^{\circ}\text{C}$ та «шокового» зі швидкістю $100^{\circ}\text{C}/\text{xv}$ до температури мінус 35°C з використанням газоподібного азоту на каротиноїди каротиномісних овочів (моркви, гарбуза, томатів, солодкого перцю), а також на аскорбінову кислоту (як критерій оцінки якості замороженої продукції). «Шокове заморожування» проводили у напіввиробничому швидкозаморожувальному тунельному апараті, спільно розробле-

ному і виготовленому фахівцями ФТІНТ НАНУ та Національного аерокосмічного університету «ХАІ».

У перше в міжнародній практиці нами були встановлені закономірності з приросту і трансформації КР під час заморожування КВРС.

Показано, що порівняно з вихідною сировиною (свіжими каротиновмісними овочами) під час заморожування відбувається кількісне збільшення масової частки каротиноїдів, яке залежно від швидкості заморожування та виду каротиновмісних овочів становить 1,5...2,5 рази (рис. 1). Паралельно збільшується масова частка КР, які знаходяться у водорозчинній формі, тобто відбувається активація гідрофільних властивостей каротиноїдів. У замороженому продукті співвідношення між жиророзчинною та водорозчинною формами каротиноїдів становить 1:1 (при повільній швидкості заморожування) та 1:1,5...1,7 (при «шоковому заморожуванні»).

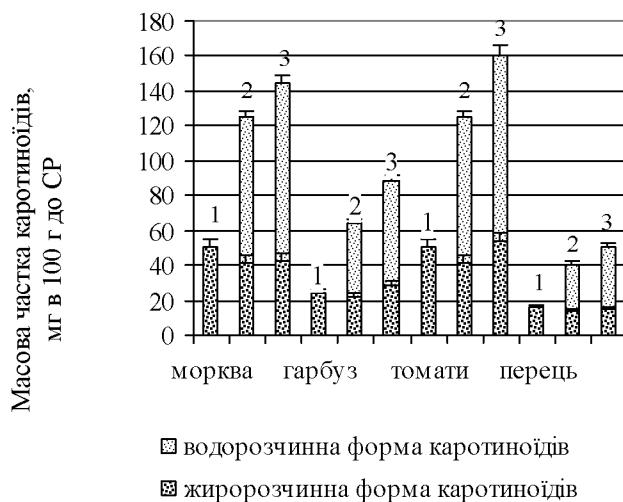


Рисунок 1 – Вплив заморожування на каротиноїди каротиновмісних овочів: 1 - вихідні (свіжі) каротиновмісні овочі (морква, гарбуз, томати, солодкий перець); 2 – КВРС, заморожені з повільною швидкістю в традиційній морозильній камері до температури $-18\ldots-20^{\circ}\text{C}$; 3 - КВРС «шокового заморожування» зі швидкістю $100^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. до температури мінус 35°C з використанням газоподібного азоту

Виявлено механізм збільшення і трансформації каротиноїдів під час заморожування. На наш погляд, під час заморожування відбувається деструкція комплексів каротиноїдів з біополімерами (білками, целюлозою, пектиновими речовинами) і перехід їх із зв'язаної форми у вільну за рахунок руйнування водневих зв'язків, послаблення індукційної взаємодії. Крім того, під час заморожування відбувається ефект солюберизації між КР і гідрофільними групами фенольних сполук, білків, вуглеводів та інших речовин і утворення комплексів каротиноїдів з гідрофільними групами біополімерів.

Паралельно були проведені дослідження впливу різних швидкостей заморожування на аскорбінову кислоту (як критерій оцінки якості продукції під час заморожування). Показано, що під час заморожування з повільною швидкістю відбувається зменшення порівнянно з вихідною сировиною (свіжими КВРС) масової частки аскорбінової кислоти на 20...23% залежно від виду КВРС. Установлено, що під час «шокового заморожування» до температури мінус 35°C відбувається збільшення масової частки аскорбінової кислоти у порівнянно з вихідною сировиною залежно від виду КВРС на 20...25% (рис. 2).

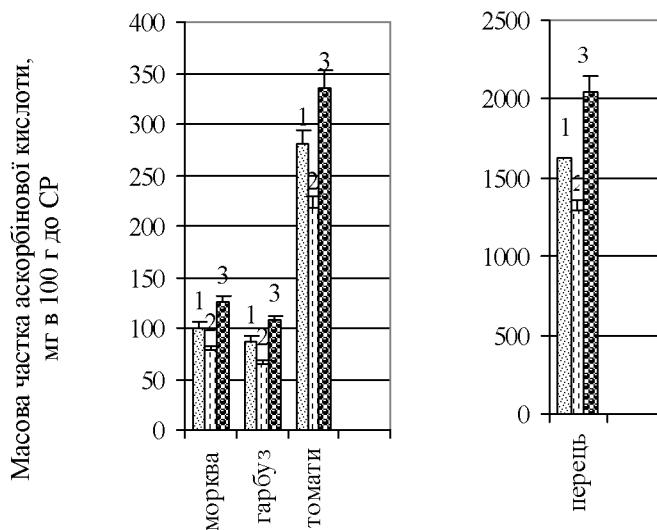


Рисунок 2 – Вплив заморожування на аскорбінову кислоту каротиномісних овочів: 1 - вихідні (свіжі) каротиномісні овочі (морква, гарбуз, томати, солодкий перець); 2 – КВРС, заморожені з повільною швидкістю в традиційній морозильній камері до температури -18...-20°C; 3 - КВРС «шокового заморожування» зі швидкістю 100°C/хв. до температури мінус 35°C з використанням газоподібного азоту

Таким чином, уперше було встановлено, що порівняно з вихідною сировиною (свіжими каротиновмісними овочами) використання «шокового заморожування» до температури мінус 35° С призводить до збільшення масової частки каротиноїдів в 2...2,5 рази та активації їх гідрофільних властивостей – трансформації частини (50%) каротиноїдів у водорозчинну форму, а також до збільшення масової частки аскорбінової кислоти.

Отримані експериментальні дані дозволять по-новому уявити вплив процесів заморожування на каротиноїди та активацію їх гідрофільних властивостей під час переробки рослинної сировини.

Викладені вище результати були використані для розробки технології функціональних оздоровчих добавок у формі порошків, паст, заморожених каротиноїдних БАД з моркви, гарбуза, солодкого перцю, що відрізняються високим вмістом каротиноїдів, частина з яких знаходиться у водорозчинній формі.

Висновки. Таким чином, показано, що використання заморожування під час переробки каротиновмісної сировини приводить до деструкції комплексів каротиноїдів з біополімерами та виявляється у збільшенні масової частки каротиноїдів залежно від швидкості заморожування в 1,5...2,5 рази та активації їх гідрофільних властивостей – трансформації частини (50%) каротиноїдів у водорозчинну форму, а також приводить до збільшення масової частки аскорбінової кислоти. Використання такого технологічного прийому як «шокове заморожування» під час переробки каротиновмісної сировини дозволило отримати заморожені функціональні оздоровчі добавки – фарбники-збагачувачі каротиноїдами, половина з яких знаходиться у водорозчинній формі. Розроблено НД на заморожені функціональні оздоровчі каротиноїдні добавки та продукти з їх використанням. Проведено апробацію нових продуктів у промислових умовах.

Список літератури

1. Нові технології функціональних оздоровчих продуктів [Текст] / В. В. Погарська [и др.]. – Х. : ХГУПТ, 2007. – 262 с.
2. Нове в технології заморожування ягід у швидкоморозильному тунельному апараті із застосуванням газоподібного азоту [Текст] / Г. Д. Гамуля [та ін.]. // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / ХДУХТ. – Х., 2008. – Вип. 2 (8). – С. 58–66.
3. Погарська, В. В. Вивчення перетворення жиророзчинного каротину в водорозчинний та виявлення його механізму при отриманні каротиноїдних БАД [Текст] / В. В. Погарська, О. І. Черевко // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2006. – Вип. 28. – С. 142–146.

Отримано 15.03.2009. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, С.М. Лосєва, Н.П. Максимова, А.С. Маціпура, 2009.