

Р.Ю. Павлюк, д-р техн. наук
В.В. Погарська, д-р техн. наук
Т.С. Маціпура
С.М. Лосєва
У.І. Граділь

НОВЕ ПРО КАРОТИНОЇДИ ТА ОКИСЛЮВАЛЬНІ ФЕРМЕНТИ КАРОТИНОЇДНИХ ОВОЧІВ ПІД ЧАС КРІОГЕННОГО «ШОКОВОГО» ЗАМОРОЖУВАННЯ ТА ПОДРІБНЕННЯ

Розроблено нанотехнології замороженого пюре із каротиновмісних овочів (морква та гарбуз) у дрібнодисперсній легкозасвоюваній формі з унікальними якісними характеристиками. При заморожуванні до -18°C та низькотемпературному подрібненні відбувається значна активація окислювальних ферментів в 4...4,5 рази вище ніж у вихідній сировині. Виявлено, що під час криогенного «шокового» заморожування плодів та низькотемпературного подрібнення відбувається значна криодеструкція комплексів каротиноїд-біополімерів і перехід низькомолекулярних каротиноїдів із зв'язаного стану у вільний та інактивація окислювальних ферментів. Розкрито механізм цього процесу. Розроблено новий спосіб низькотемпературної інактивації окислювальних ферментів каротиноїдних плодів під час криогенного «шокового» заморожування за умов використання високих та надвисоких швидкостей, які повністю інактивують ферменти.

Разработаны нанотехнологии замороженного пюре из каротинсодержащих овощей (моркови и тыквы) в мелкодисперсной легкоусвояемой форме с уникальными качественными характеристиками. При замораживании до -18°C и низкотемпературном измельчении происходит значительная активация окислительных ферментов в 4...4,5 раза выше, чем в исходном сырье. Выявлено, что при криогенном «шоковом» замораживании плодов и низкотемпературном измельчении происходит значительная криодеструкция комплексов каротиноид-биополимеров и переход низкомолекулярных каротиноидов из связанного состояния в свободное и инактивація окислительных ферментов. Раскрыт механизм этого процесса. Разработан новый способ низкотемпературной инактивації окислительных ферментов каротиноидных плодов при криогенном «шоковом» замораживании при использовании высоких и сверхвысоких скоростей, которые полностью инактивируют ферменты.

Developed nanotechnology frozen mashed vegetables that contain carotene (carrots, pumpkins) in easily digestible form of fine quality with unique characteristics. When freezing to -18°C , and low-temperature drying is carried considerable activation of oxidative enzymes in the 4 ... 4.5 times higher than in the

feed. Revealed that the cryogenic "shock" freezing of fruits and low-temperature drying is carried considerable systems carotenoid-biopolymers and low-molecular transition of carotenoids from the bound state to a free and inactivation of oxidative enzymes. The mechanism of this process. A new method of low-temperature inactivation of oxidative enzymes carotenoid fruits at cryogenic "shock freezing" the use of high and ultra-high speeds, which completely inactivate enzymes.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Відомо, що одним із 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.

Низькі температури забезпечують найбільш повне зберігання вітамінів та інших БАР. Із існуючих холодоагентів, придатних для заморожування, цьому найбільшою мірою відповідає рідкий та газоподібний азот, позитивними якостями якого є низька температура кипіння, хімічна та біологічна інертність та ін. Заморожування плодів та овочів з використанням криогенних рідин – рідкого азоту, вуглекислоти – називають криогенним заморожуванням [1]. Проте літературних даних щодо впливу рідкого та газоподібного азоту на якість добавок із рослинних вітаміноносіїв дуже мало, вони носять суперечливий характер. У зв'язку з цим розробка криогенної технології заморожених добавок із каротиновмісних овочів високої якості з високим вмістом каротиноїдів, вітамінів та інших біологічно активних речовин (БАР) і їх використання для збагачення продуктів із метою корекції імунітету та зміцнення здоров'я є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Літературних даних відносно впливу заморожування на каротиноїди дуже мало та вони носять суперечливий характер. Відомо, що спостерігаються втрати каротиноїдів як під час заморожування, так і за умов зберігання при низьких температурах.

Відомо, що одним із основних чинників під час переробки плодів та овочів, які впливають на ступінь зберігання вітамінів, каротиноїдів та інших біологічно активних речовин, 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.) досить 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 не зупиняють свою дію та 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 [2].

У зв'язку з цим завданням роботи було вивчення впливу заморожування з різною швидкістю на збереження каротиноїдів та 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 каротиноїдних овочів (моркви і гарбуза), 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 зберігання каротиноїдів, на окислювальні ферменти та отримання замороженого дрібнодисперсного пюре з рекордними характеристиками.

Виклад основного матеріалу дослідження. У ХДУХТ розроблено інноваційну технологію заморожених функціональних каротиноїдних добавок із гарбуза та моркви з використанням процесів кріогенного «шокового» заморожування та низькотемпературного подрібнення, яке супроводжується процесами механоактивації та механодеструкції (рис. 1).



Рисунок 1 – Технологічна схема виробництва наноструктурованих заморожених поре з каротиноїдних овочів (морква, гарбуз) з використанням кріогенного заморожування та низькотемпературного подрібнення

Вивчено вплив заморожування з повільною швидкістю в традиційній морозильній камері до температури $-18...-20^{\circ}\text{C}$ та «шокового» зі швидкістю $5, 10, 20, 50, 100^{\circ}\text{C/хв}$ до температури $-35...-40^{\circ}\text{C}$ в програмному швидкоморозильному апараті з використанням газоподібного азоту на каротиноїди каротиновмісних овочів (морква, гарбуз), а також на аскорбінову кислоту (як критерій оцінки якості замороженої продукції).

Встановлені закономірності з приросту і трансформації каротиноїдів під час заморожування каротиновмісної рослинної сировини. 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 та $2,5...3,5$ рази при низькотемпературному подрібненні (рис. 2).

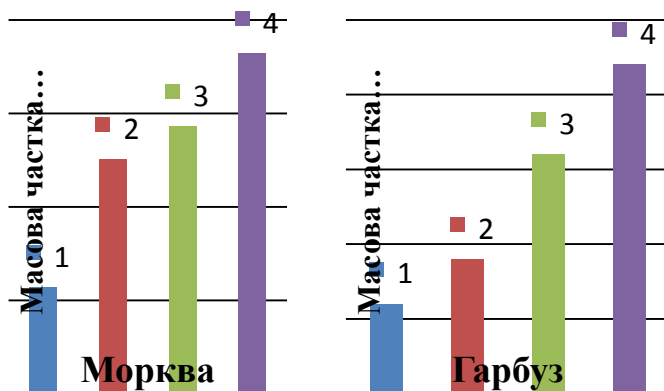


Рисунок 2 – Вплив заморожування на каротиноїди каротиновмісних овочів, де 1 – вихідні (свіжі) каротиновмісні овочі (морква, гарбуз); 2 – каротиновмісні овочі, заморожені з повільною швидкістю в традиційній морозильній камері до температури $-18...-20^{\circ}\text{C}$; 3 – каротиновмісні овочі, «шокового заморожування» зі швидкістю 50°C/хв до температури $-35...-40^{\circ}\text{C}$ з використанням газоподібного азоту; 4 - каротиновмісні овочі, «шокового заморожування» зі швидкістю 50°C/хв до температури $-35...-40^{\circ}\text{C}$ з використанням газоподібного азоту та подрібнення

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 каротиноїдами і гідрофільними групами фенольних сполук, білків, вуглеводів та інших речовин і утворення комплексів каротиноїдів з гідрофільними групами біополімерів.

В роботі отримано нові заморожені наноструктуровані пюре з каротиновмісних овочів (морква, гарбуз) з високим вмістом БАР. При цьому контролювали активність пероксидази та каталази.

Показано, що у разі повільних швидкостей заморожування до температури мінус 18°C овочів відбувалась активація окислювальних ферментів – пероксидази та поліфенолоксидази на $30...50\%$. Так, активація поліфенолоксидази складала від $128...130\%$ (у гарбузі) до $142...145\%$ (у моркві), пероксидази від $130...135\%$ (у моркві) до $135...140\%$ (у гарбузі) (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив «шокового заморожування», кріодеструкції та механоактивації на активність окислювальних ферментів за умов низькотемпературного подрібнення каротиновмісних овочів і заморожування за різних температурних режимів

Продукт	Морква				Гарбуз			
	Активність пероксидази		Активність поліфенол-оксидази		Активність пероксидази		Активність поліфенол-оксидази	
	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	103,0	100,0	16,0	100,0	198,2	100,0	33,9	100
Заморожені овочі до -18 °С	134,8	130,5	23,0	143,7	267,3	135,0	43,5	128,3
Овочі розморожені	102,2	88,2	17,2	101,2	195,2	98,6	32,2	96,7
Пюре із овочів, що були заморожені до -18 °С та кріоподрібненні	413,2	400,1	64,8	404,2	684,8	350,8	118,6	350,4
Розморожене пюре	103,2	99,9	16,5	100,5	200,4	101,0	34,2	100,8
«шокове заморожування» до -35 °С	0	0	0	0	2,2	1,1	1,8	5,3
Розморожені овочі після «шокового заморожування»	0	0	0	0	0	0	1,8	5,3
Пюре із овочів після «шокового заморожування»	0	0	0	0	0	0	0	0
Розморожене пюре із овочів після «шокового заморожування»	0	0	0	0	0	0	0	0

Виявлено, що під час заморожування до -18° С з подальшим низькотемпературним дрібнодисперсним подрібненням при температурі не вище -10° С відбувалась значна активація окислювальних ферментів у 4...4,5 рази вище, ніж у вихідній сировині. Механізм цього процесу, очевидно, пов'язаний з тим, що під час

кріодеструкції клітин, проходить також деструкція наноконплексів біополімерів і БАР, самих біополімерів, частина ферментів вивільняється із зв'язаного стану і переходить у вільний стан, відбувається активація активних центрів ферментів мікрокристалами льоду. Під час розморожування кріопоре висока активність окислювальних ферментів призводить до втрат БАР та погіршення якості продукції. Таким чином, у разі повільних швидкостей заморожування каротиновмісних овочів та їх подальшого низькотемпературного подрібнення необхідно вжити заходи з інактивації окислювальних ферментів.

Також виявлено, що при високих та надвисоких швидкостях заморожування до температури мінус 35...40 ° С, тобто при «шоковому» заморожуванні із застосуванням газоподібного азоту та рідкого азоту окислювальні ферменти повністю інактивуються, що, очевидно, пов'язано із значною незворотною денатурацією та кріодеструкцією білкових глобул ферментів та повною інактивацією їх активних центрів (табл. 1, рис. 3).

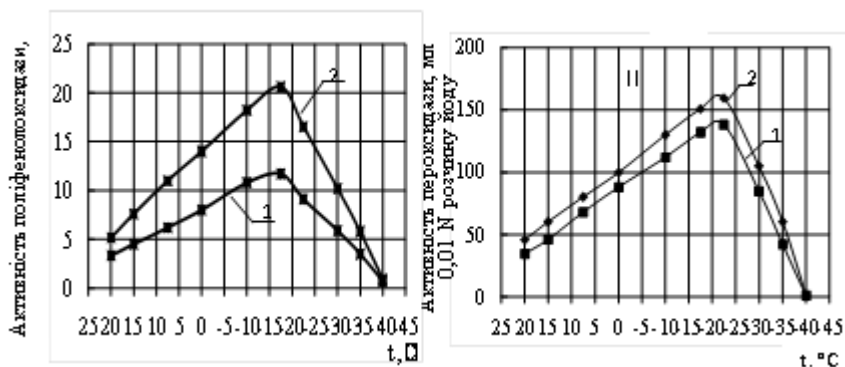


Рисунок 3 – Вплив низької температури та кріодеструкції при кріогенному подрібненні на активність поліфенолоксидази (I) та пероксидази (II) плодів та овочів: 1 – гарбуз подрібнений; 2 – морква подрібнена

Отримані результати наукових досліджень із кріодеструкції та «шокового» заморожування овочів дозволяють по-новому уявити механізм дії низьких температур, низькомолекулярного подрібнення та кріодеструкції на окислювальні ферменти овочів. На основі отриманих результатів досліджень розроблено новий спосіб інактивації окислювальних ферментів овочів шляхом швидкого кріогенного

заморожування при отриманні замороженої продукції (як цілих або нарізаних овочів, так і наноструктурованого пюре із них) із застосуванням високих та надвисоких швидкостей заморожування з використанням газоподібного азоту до мінус 35...40 ° С, які дозволяють отримати продукти з принципово новими характеристиками.

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 збільшення порівняно з вихідною сировиною масової частки аскорбінової кислоти в 2...3 рази залежно від виду каротиновмісної рослинної сировини. Установлено, що під час «шокового заморожування» до температури мінус 35°С відбувається збільшення масової частки аскорбінової кислоти у порівняно з вихідною сировиною залежно від виду каротиновмісної рослинної сировини в 2,5...3,0 рази.

Таблиця 2 – Порівняльна характеристика вмісту БАР у свіжих і заморожених каротиновмісних овочах та в наноструктурованому пюре із них

Продукт	Масова частка			
	Каротину, мг в 100 г	L - аскорбінової кислоти, мг в 100 г	Фенольних сполук (за хлорогеновою кислотою), мг в 100 г	Флавонолових глікозидів (за рутином), мг в 100 г
Морква свіжа	7,5±0,5	8,2±0,5	146,0±10,2	50,1±3,5
Морква заморожена (часточками)	14,6±1,0	12,5±0,8	196,0±13,7	74,2±5,1
Наноструктуроване пюре з моркви	20,8±1,5	18,3±1,2	242,2±16,8	104,8±7,3
Гарбуз свіжий	8,0±0,5	5,0±0,3	88,1±6,2	43,1±3,0
Гарбуз заморожений (часточками)	16,4±1,2	8,2±0,5	126,9±8,8	69,4±4,8
Наноструктуроване пюре з гарбуза	28,8±2,0	11,2±0,7	177,2±12,4	92,0±6,4

Механізм збільшення вилучення низькомолекулярних БАР із клітин та переходу їх із зв'язаного з біополімерами стану у вільний можна пояснити тим, що при заморожуванні та низькотемпературному подрібненні виникає криодеструкція та механокрекінг, які призводять до руйнування водневих зв'язків та індукційної взаємодії між речовинами.

Показано, що нові наноструктуровані кріопасті із каротиновмісної сировини мають розмір частинок в 10 разів менший, ніж традиційні пасти. Крім того, вони мають принципово нові споживчі властивості порівняно із свіжою та замороженою сировиною: відрізняються у 2,5...3 рази вищим вмістом низькомолекулярних БАР у вільному стані (відносно свіжої вихідної сировини), мають більш високу засвоюваність живими організмами (в 2...3 рази вище), більш високу розчинність у воді.

Висновки. Таким чином, виявлено, що під час традиційного заморожування до мінус 18 ° С та кріодеструкції за умов низькотемпературного подрібнення відбувається значна активація окислювальних ферментів (в 4...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 мінус 35...40 ° С із застосуванням рідкого та газоподібного азоту відбувається повністю інактивація окислювальних ферментів і під час розморожування продуктів ферменти не відновлюються. Розкрито механізм цього процесу. Розроблена нанотехнологія гомогенізованих наноструктурованих поре із каротиновмісних овочів (гарбуз, морква) з використанням рідкого та газоподібного азоту, яка забезпечує не лише збереження всіх БАР, а також дозволяє отримати поре з принципово новими споживчими властивостями, в яких значна кількість БАР переходить із зв'язаного стану з біополімерами у вільний.

Розроблено НД на заморожені функціональні оздоровчі каротиноїдні добавки та продукти з їх використанням. Проведено апробацію нових продуктів у промислових умовах.

Список літератури

1. Павлюк Р. Ю. Розробка технології консервованих вітамінних фітодобавок і їх використання в продуктах харчування профілактичної дії : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.13 захищена 16.10.1996 р. / Павлюк Р. Ю. – ОДАХТ, Одеса, 1996. – 446 с.
2. Погарська В. В. Вивчення перетворення жиророзчинного каротину в водорозчинний та виявлення його механізму при отриманні каротиноїдних БАД / В.В. Погарська, О. І. Черевко // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса : ОНАХТ, 2006. – Вип. 28. – С. 142 – 146.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Т.С. Маціпура, С.М. Лосева, У.І. Граділь, 2013.