

**В.В. Погарська**, канд. техн. наук

**Р.Ю. Павлюк**, д-р техн. наук

**Н.П. Максимова**

**В.Г. Лук'янова**, студ.

## **НОВЕ ПРО ВПЛИВ РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ТРАНСФОРМАЦІЮ КАРОТИНОЇДІВ У ГІДРОФІЛЬНУ ФОРМУ**

*Установлено закономірності та виявлено механізми впливу різних технологічних чинників (термообробки, заморожування, подрібнення) на збереження каротиноїдів, їх трансформацію у водорозчинну форму. Наведені результати використано під час розробки технологій каротиноїдних дрібнодисперсних рослинних добавок у формі порошків, паст, заморожених пюре.*

*Установлены закономерности и выявлены механизмы влияния различных технологических факторов (термообработки, замораживания, измельчения) на сохранность каротиноидов, их трансформацию в водорастворимую форму. Приведенные результаты использованы при разработке технологий каротиноидных мелкодисперсных добавок в форме порошков, паст, замороженных пюре.*

*Regularities and mechanisms of the effect found of various technological factors (heat treatment, freezing, due to grinding) on the preservation of carotenoids and their conversion into water-soluble form. These results are used to develop technologies carotenoid supplements in the form of fine powder, paste and puree for ice cream.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Загальне погіршення екологічної ситуації в країні і в світі призвело до зниження імунітету населення. Підвищити його можна шляхом регулярного споживання продуктів, які відрізняються високим вмістом біологічно активних речовин (БАР), що сприяють зміцненню захисних сил організму, до числа яких відносять вітаміни, каротиноїди, фенольні сполуки, хлорофіли, харчові волокна, мікро-, макроелементи та інші БАР рослинної сировини. Їх дефіцит призводить до зменшення активності імунної системи, зниження працездатності й опору хворобам, підвищення ризику розвитку серцево – судинних, онкологічних та інших захворювань. За даними провідних медичних установ країн ближнього і далекого зарубіжжя, за умов проживання в

екологічно несприятливих умовах добова потреба людини в таких речовинах збільшується в кілька разів. Одним з ефективних способів забезпечення населення необхідною кількістю БАР, є введення в раціони харчування функціональних оздоровчих продуктів. Відповідно до міжнародної класифікації ФАО/ВОЗ, до числа таких продуктів, поряд зі свіжими фруктами, ягодами, овочами, свіже виготовленими і консервованими соками з них, відносять натуральні рослинні добавки у формі порошків, паст, концентратів з високим вмістом БАР, а також традиційні продукти харчування, збагачені такими добавками або синтетичними вітамінами.

На сьогоднішній день в Україні практично відсутні технології переробки рослинної сировини в порошки, пасти, концентрати, які дозволяють зберегти якість вихідної сировини за вмістом БАР, що відповідають за захисні властивості організму. Втрати вітамінів та інших БАР під час переробки плодоовочевої сировини в порошки, пасти, інші консервовані продукти з використанням традиційних технологій складають від 20 до 80%. У зв'язку з цим розробка технологій функціональних оздоровчих продуктів у формі натуральних порошкоподібних і пастоподібних рослинних добавок, що за вмістом БАР дозволяють максимально зберегти якість вихідної сировини, а також розробка продуктів імуномодулюючої дії з їх використанням є для України актуальною проблемою.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Особливе місце серед БАР, що відповідають за захисні властивості організму, поряд з вітамінами антиоксидантного ряду, мінеральними речовинами, займають каротиноїди (КР), які, за даними медиків, здійснюють на організм людини протипухлинну, антиоксидантну, імуномодулюючу дію. Традиційними джерелами КР у харчуванні населення України та інших країн ближнього та дальнього зарубіжжя є каротиновмісні овочі (КВО): морква, гарбуз, томати, перець солодкий. Незважаючи на значні обсяги заготівель КВО, до теперішнього часу в Україні та країнах СНД натуральні добавки з них, за допомогою яких можна ліквідувати дефіцит КР у харчовому раціоні цілий рік, не знайшли широкого застосування через значні втрати КР під час виробництва та зберігання вже готових продуктів. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів, що дозволяють стабілізувати натуральні КР під час виробництва та зберігання добавок з КВО.

Незважаючи на те, що захисні властивості каротиноїдів були виявлені медиками в середині 80-х років ХХ століття, до теперішнього часу в харчовій промисловості прийнято використовувати лише барвні та провітамінні властивості КР, які відносять до жиророзчинних

речовин. Для збагачення і підфарбовування харчових продуктів переважно використовують масляні форми  $\beta$ -каротину мікробіологічного та синтетичного походження, що обмежує сферу їх застосування жиромісними, молочними продуктами, кондитерськими виробами. Для розширення галузі застосування вченими було синтезовано водорозчинні форми  $\beta$ -каротину, які мають слабку розчинність і диспергованість у воді, що ускладнює їх використання для підфарбовування та збагачення соковмісних і безалкогольних напоїв.

Робіт з виявлення способів переробки каротиновмісної рослинної сировини, що призводять до збереження натуральних каротиноїдів і трансформації їх у водорозчинну форму, практично немає [1–3]. Наявні в літературі дані носять розрізнений несистематизований характер. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів і розробка технологій каротиноїдних добавок з КВО у формі порошків, паст, концентратів, які дозволяють максимально зберегти каротиноїди та інші БАР імуномодулюючої дії вихідної сировини, дають можливість трансформувати КР у водорозчинну форму, а також стабілізувати їх під час зберігання готових продуктів. Як такі технологічні прийоми під час отримання каротиноїдних добавок у формі порошків, паст, заморожених пюре нами було запропоновано використовувати комплексний вплив теплової обробки (чи заморожування), дрібнодисперсного подрібнення, що супроводжується процесами механодеструкції та механоактивації, а також антиоксидантів з натуральних прянощів і лікарської рослинної сировини.

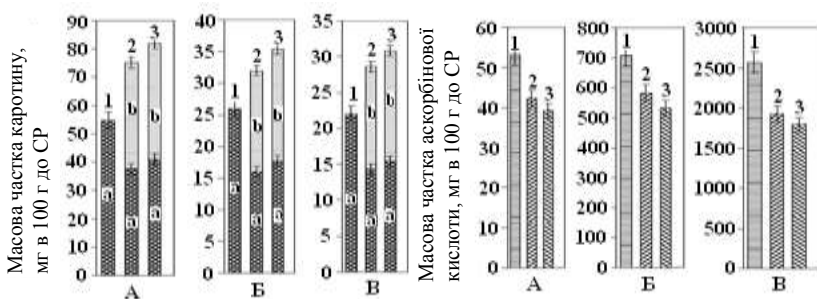
**Мета та завдання статті.** Метою роботи є виявлення закономірностей та механізмів впливу різних технологічних чинників (термообробки, заморожування, подрібнення) на збереження каротиноїдів, їх трансформацію у водорозчинну форму під час розробки науково обґрунтованих технологій каротиноїдних дрібнодисперсних рослинних добавок у формі порошків, паст, заморожених продуктів із застосуванням процесів механодеструкції та механоактивації, що дозволяють максимально зберегти і використати каротиноїди та інші БАР вихідної сировини.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Головним в роботі було не лише максимально зберегти каротиноїди вихідної сировини під час отримання добавок з КВО, а також перевести каротиноїди з жиророзчинної (ЖФ) в більш легкозасвоювану водорозчинну форму (ВФ). Для цього теоретично та експериментально досліджено закономірності та механізми впливу різних чинників (термообробки,

заморожування, подрібнення) на збереження КР, їх трансформацію у ВФ, ізомеризацію.

Показано, що під час бланшування та за умов більш тривалої термообробки КВО відбувається збільшення в 1,5...2,6 раз масової частки каротиноїдів та зменшення вмісту аскорбінової кислоти порівняно зі свіжою сировиною та паралельно відбувається трансформація частини КР з жиророзчинної у водорозчинну форму. При цьому співвідношення між ними становить 1:1 (рис. 1).

Виявлено механізм впливу (рис. 2) термообробки на збереження та утворення водорозчинних форм каротиноїдів, який можна пояснити наступним чином. У рослинній сировині каротиноїди знаходяться у вільному та в зв'язаному з біополімерами (білками, крохмалем, целюлозою, пектином та ін.), а також фенольними сполуками та іншими речовинами стані. Вони можуть бути зв'язані за допомогою гідрофільних груп біополімерів (таких, наприклад, як SH-, -NH<sub>2</sub>,-COOH-, -OH-, -CONH), гідрофобних груп та індукційної взаємодії. Під час термообробки з каротиноїдами одночасно відбуваються два процеси.



**Рисунок 1 – Вплив термообробки на вміст каротину та аскорбінової кислоти в КВО: гарбузі (А), томатах (Б), перці солодкому (В), де: а, б – жиророзчинна (а) та водорозчинна (б) форми каротину; 1 – вихідні (свіжі) каротиновмісні овочі; 2, 3 – КВО після бланшування (2), розварювання (3)**

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



**Рисунок 2 – Схематичне представлення механізму впливу термообробки КВО на збереження та утворення водорозчинних форм каротиноїдів: 1 – КР у вільній формі; 2 – КР у зв'язаному з біополімерами стані; 3 – гідрофільні групи фрагментів біополімерів, фенольних сполук; 4 – водорозчинні комплекси каротиноїдів\* (КР – білок, КР – целюлоза, КР – пектин, КР – крохмаль, КР – фенольні сполуки та ін.); 5 – КР, що перейшли із зв'язаного з біополімерами стану у вільний**

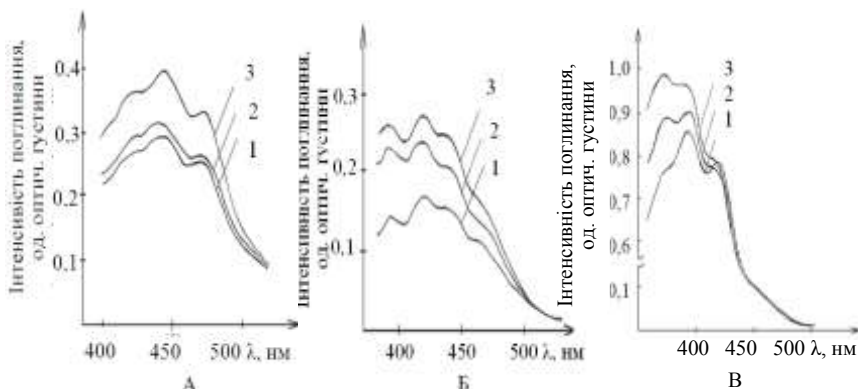
\*Примітка. Під водорозчинними формами КР розуміють водорозчинні комплекси (асоціати) каротиноїдів з біополімерами (білка, целюлози, пектину, крохмалю та ін.), фенольними сполуками або їх фрагментами, що мають гідрофільні властивості за рахунок гідрофільних груп ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COH}$ ,  $\text{CH}$ ), що входять до їх складу.

Другий – пов'язаний із структурною перебудовою молекул каротиноїдів. Під впливом термообробки частина КР за місцем ненасичених подвійних зв'язків може піддаватися комплексоутворенню та структурній перебудові молекул з біополімерами (білка, крохмалю, пектину, целюлози та ін.), фенольними сполуками та їх фрагментами, що мають гідрофільні властивості за рахунок гідрофільних груп, що входять до їх складу. При цьому утворюються водорозчинні форми каротиноїдів у вигляді водорозчинних комплексів (асоціатів) КР з біополімерами, а також фенольними сполуками та їх фрагментами.

Вивчено вплив температури та тривалості теплової обробки пюре з КВО на вміст КР та аскорбінової кислоти. Встановлено, що найбільша масова частка каротиноїдів у пюре спостерігається після уварювання протягом години. Отримані результати підтвержені методом спектрального аналізу під час вивчення сумарних спектрів поглинання каротиноїдів в етанолі (рис. 3). Показано, що форми сумарних спектрів поглинання каротиноїдів свіжих та КВО після теплової обробки однакові та відрізняються між собою тільки величиною оптичної густини, яка після теплової обробки збільшується (рис. 3), звідки можна зробити висновок, що під час термообробки окислення каротиноїдів не спостерігається.

Крім того, під час вивчення ізомеризації встановлено, що за умов термообробки лише незначна частина транс-ізомерів (2...3%) переходить у цис-форму, тобто неферментативне окислення практично не відбувається.

Друге завдання присвячене заморожуванню, яке на сьогоднішній день є одним з прогресивних способів переробки та зберігання рослинної сировини, що використовуються в міжнародній практиці.

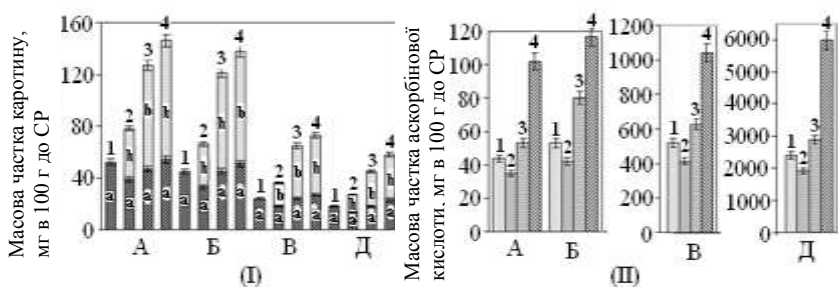


**Рисунок 3 – Сумарні спектри поглинання в етанолі каротиноїдів гарбуза (А), томатів (Б), перцю солодкого (В) та гомогенізованих пюре з них після теплової обробки, де: 1 – вихідні (свіжі) КВО; 2 – КВО після бланшування; 3 – гомогенізовані пюре з КВО, що витримані за температури 100<sup>0</sup>С протягом 120 хвилин**

У завдання роботи входило вивчення впливу заморожування з різними швидкостями (з повільною і криогенного «шокового» заморожування), та також низькотемпературне подрібнення (НТП), що позитивно впливають на збереження каротиноїдів та активацію їх гідрофільних властивостей (рис. 4).

Показано, що під час заморожування відбувається кількісне збільшення масової частки КР, яке залежно від швидкості заморожування і виду овочів складає 1,5...2,5 рази порівняно з їх вмістом у вихідній сировині. У разі низькотемпературного подрібнення збільшення порівняно з вихідною сировиною становить 3...3,5 рази. Паралельно збільшується масова частка КР, що знаходяться у водорозчинній формі. У замороженому продукті співвідношення ЖФ та ВФ становить 1:1 (за умов повільної швидкості заморожування) та 1:1,5...1,7 (за умов криогенного «шокового» заморожування та НТП).

Механізм збільшення та трансформації каротиноїдів у гідрофільну форму під час заморожування пов'язаний з деструкцією комплексів каротиноїдів з біополімерами (білками, целюлозою, пектиновими речовинами) та переходом частини каротиноїдів із зв'язаної форми в вільну за рахунок руйнування водневих зв'язків, ослаблення індукційної взаємодії. Крім того, під час заморожування, як і за теплової обробки, може відбуватися утворення ВФ каротиноїдів за рахунок утворення комплексів між КР і біополімерами (білка, вуглеводів та ін.), фенольними сполуками та їх фрагментами, що мають гідрофільні властивості. Ефект посилюється за НТП заморожених КВО.



**Рисунок 4 – Вплив заморожування та низькотемпературного подрібнення каротиновмісних овочів на каротиноїди (I) та аскорбінову кислоту (II), де: А – морква; Б – гарбуз; В – томати; Д – перець солодкий; 1 – вихідні (свіжі) каротиновмісні овочі; 2 – КВО, заморожені з повільною швидкістю до  $-18...-20^{\circ}\text{C}$ ; 3 – КВО, заморожені з високою швидкістю  $100^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  до  $-35^{\circ}\text{C}$ ; 4 – КВО після низькотемпературного подрібнення; а, б – жиророзчинна (а) та водорозчинна (б) форми КР**

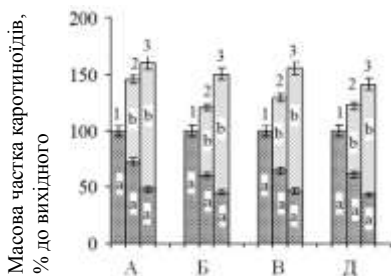
Паралельно вивчено вплив зазначених чинників на аскорбінову кислоту. Показано, що застосування криогенного «шокового» заморожування і НТП сприяє збільшенню масової частки не лише КР, а й аскорбінової кислоти, вміст якої порівняно з вихідною сировиною збільшується на 20...25% під час заморожування і в 2...2,5 рази за НТП.

Третє завдання присвячено дрібнодисперсному подрібненню (ДДП). Відомо, що одним з основних технологічних прийомів, що використовуються при отриманні порошків і паст є подрібнення. Найбільш прогресивним методом подрібнення, що застосовується у харчовій, фармацевтичній, хімічній та інших галузях промисловості є криогенне подрібнення з використанням рідкого азоту. При низьких температурах всі види матеріалів, що подрібнюються, переходять в крихкий стан. Це дає можливість отримати дрібнодисперсний продукт

практично з будь-яких, в тому числі, надміцних, легкотопких та інших матеріалів, які неможливо подрібнити з використанням традиційних способів.

Крім дрібнодисперсної структури, продукти набувають нових споживчих властивостей. Так, кріогенне подрібнення желатину значно збільшує пружність одержуваного студню, сублімованої рослинної сировини – призводить до ефекту збагачення одержуваного порошку БАР на 120...180% у порівнянні з їх вмістом у свіжій рослинній сировині. На відміну від розвинених зарубіжних країн в Україні кріогенне подрібнення рослинної сировини широкого застосування поки не знайшло. У зв'язку з цим актуальним є пошук альтернативних кріогенному способів ДДП, що призводять до процесів механоактивації, при яких отримані продукти набувають нових властивостей. У роботі як альтернативні способи використано подрібнення в кульовому млині (при отриманні порошків) і гомогенізацію (при отриманні паст).

Встановлено, що ДДП для отримання пюре та порошків вакуумного сушіння (ВС) призводить до активації КР та інших низькомолекулярних БАР (аскорбінової кислоти, фенольних сполук), збільшення їх масової частки на 10...70% і деструкції біополімерів. Показано, що у разі кріогенного подрібнення (КП) спостерігається аналогічне, але більш виражене збільшення масової частки низькомолекулярних БАР (рис. 5).



**Рисунок 5 – Вплив дрібнодисперсного подрібнення КВО на каротиноїди, де: А – гарбуз; Б – томати; В – перець солодкий; Д – морква; а, б – жиророзчинна (а) та водорозчинна (б) форми каротину; 1 – вихідні КВО; 2 – бланшовані КВО вакуумного сушіння; 3 – подрібнені у кульовому млині порошки з КВО ВС**

Результати підтверджені спектроскопічним методом під час вивчення сумарних спектрів поглинання КР в етанолі свіжих КВО, гомогенізованих та КП пюре з них. Крім того, встановлено, що під час ДДП паралельно зі збільшенням масової частки, відбувається трансформація частини КР у гідрофільну форму та співвідношення в дрібнодисперсних порошках ЖФ і ВФ становить залежно від виду овочів від 1:1,5 до 1:1,7 (рис. 5).



Виявлено механізм збільшення масової частки та трансформації КР у гідрофільну форму за умов дрібнодисперсного подрібнення (рис. 6), який можна пояснити деструкцією зв'язків у комплексах біополімерів та КР, які перебувають з ними у зв'язаному після теплової обробки стані. Деструкція зв'язків відбувається в найбільш лабільних зв'язаних з КР ділянках біополімерів, на яких виникають критичні напруги за ДД подрібнення. При цьому частина КР відщеплюється разом із фрагментами біополімерів, що мають гідрофільні властивості за рахунок гідрофільних груп ( $\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{COOH}^-$ ,  $\text{-OH}^-$ ,  $\text{-CON}^-$ ), які входять до їх складу, що контролювалося хімічними методами.



**Рисунок 6 – Схематичне подання механізму утворення та збільшення за дрібнодисперсного подрібнення КВО водорозчинних форм каротиноїдів: 1 – КР у зв'язаному з біополімерами стані; 2 – фрагменти біополімерів, фенольних сполук, до складу яких входять гідрофільні групи; ..... відщеплення за ДД водорозчинних комплексів (асоціатів) КР із фрагментами біополімерів, фенольних сполук, що мають гідрофільні властивості**

**Висновки.** Встановлено закономірності та виявлено механізми впливу термообробки, заморожування, дрібнодисперсного та низькотемпературного подрібнення КВО на збереження КР, їх трансформацію у водорозчинну форму. Отримані результати використані для розробки нового способу і технологій каротиноїдних добавок у формі дрібнодисперсних порошків, паст, заморожених пюре із КВО, вміст в яких БАР, що сприяють зміцненню імунітету (каротиноїдів, аскорбінової кислоти, фенольних сполук), у 1,5...3 рази вище, ніж у вихідній сировині. Розроблено та затверджено на рівні МОЗ України НД на каротиноїдні добавки з КВО у формі дрібнодисперсних порошків (ТУУ 40-01566330-086-2000, ТУУ 15.3-01566330-152-2004), паст (ТУУ 40-01566330.106-2000, ТУУ 40-01566330-057-98), заморожених продуктів (ТУУ 15.3-01566330-200:2010). Проведено апробацію технологій у виробничих умовах (ЗАТ «Плодоовочевий комбінат», ТОВ АПК «СОЛОХА», НПФ «ФІПАР», НВП «Кріас-1», НВП «РАМОН», ЗАТ «Фіторія»).

### Список літератури

1. Погарська, В. В. Розробка концепції перетворення жиророзчинної форми каротину у водорозчинну форму під час отримання каротиноїдних БАД [Текст] / В. В. Погарська // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі : зб. наук. пр. – Харків : ХДУХТ, 2004. – Ч.1. – С. 167–174.

2. Погарська, В. В. Виявлення механізму перетворення жиророзчинного каротину в водорозчинний при отриманні БАД із каротинвміщуючих овочів [Текст] / В. В. Погарська // Вісник НТУ «ХПІ» : зб. наук. пр. Темат. вип. : Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків : НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 47. – С. 112–117.

3. Павлюк, Р. Ю. Низькотемпературна активація гідрофільних властивостей каротиноїдів під час переробки каротиновмісних овочів [Текст] / Р. Ю. Павлюк [та ін.] // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. – Харків : ХДУХТ, 2009. – Вип. 1 (9). – С. 75–81.

Отримано 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© В.В. Погарська, Р.Ю. Павлюк, Н.П. Максимова, В.Г. Лук'янова, 2011.

УДК 658.589.663.674

**Р.Ю. Павлюк**, д-р техн. наук, проф.

**В.В. Погарська**, канд. техн. наук, проф.

**Г.В. Носіченко**, асист.

**Ю.П. Какадій**, асист.

**Г.І. Ізотова**, магістр

## **ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ НАТУРАЛЬНИХ ВІТАМІННИХ ДОБАВОК ІЗ ЯГІД ТА НОВИХ ВИДІВ ЗАМОРОЖЕНИХ МОЛОЧНО-РОСЛИННИХ ДЕСЕРТІВ**

*Розроблено інноваційні технології отримання заморожених вітамінних добавок у формі наноструктурованого пюре із полуниці, чорної смородини та яблук з рекордним вмістом аскорбінової кислоти, барвних речовин, які знаходяться у вільному стані і значно краще засвоюються живими організмами; з їх використанням розроблено нові види заморожених молочно-рослинних десертів.*

*Разработаны инновационные технологии получения замороженных витаминных добавок в форме наноструктурированного пюре из клубники, черной смородины и яблук с рекордным содержанием аскорбиновой кислоты, красящих веществ, которые находятся в свободном состоянии и значительно лучше усваиваются живыми организмами; с их использованием разработаны новые виды замороженных молочно-растительных десертов.*