

5. МУ 4.2.727–99. Методические указания. Гигиеническая оценка сроков годности пищевых продуктов. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы [Текст]. – Постановление от 21.01.1999. – 24 с.

Отримано 30.09.2009. ХДУХТ, Харків.

© Л.П. Малюк, А.В. Зюлковська, 2009.

УДК 664.002.3:663.8

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

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

**Н.В. Коробець**, канд. техн. наук

**Н.П. Максимова**, доц.

**О.В. Гапонцева**, магістр

## **НАНОТЕХНОЛОГІЇ ДОБАВОК ІЗ ХЛОРОФІЛОВМІСНИХ ОВОЧІВ З РЕКОРДНИМ ВМІСТОМ ХЛОРОФІЛУ ТА ІНШИХ БАР З ВИКОРИСТАННЯМ МЕХАНОДЕСТРУКЦІЇ**

*Науково обґрунтовано та розроблено нанотехнології порошкоподібних наноструктурованих добавок із хлорофіловмісних овочів з рекордним вмістом хлорофілу і каротиноїдів з використанням процесів механодеструкції та механоактивації, які дозволяють перевести БАВ із зв'язаного стану з біополімерами у вільний (на 20...80%) та викликають руйнування біополімерів до їх складових (амінокислот, моноцукрів, галактуранової кислоти та ін.).*

*Научно обоснована и разработана нанотехнология порошкообразных наноструктурированных добавок из хлорофиллсодержащих овощей с рекордным содержанием хлорофилла и каротиноидов с использованием процессов механодеструкции и механоактивации, которые позволяют перевести БАВ из связанного состояния с биополимерами в свободное (20...80%) и вызывают повреждение биополимеров до их составляющих (аминокислот, моносахаров, галактураноной кислоты и др.).*

*Scientifically motivated and is designed nanotechnology powdery nanostructure additives from chlorophyll-containing vegetables with record contents of the chlorophyll and carotin with use the processes mehanodestruction and mehanoaktivacii, which allow to translate BAS from the coupled state with biopolimers in free (20...80%) and cause the damage of biopolimers to their constituents (aminoacid, monosaccharum, galacturonic acid and other).*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Основним напрямом переробки плодів і овочів – джерел вітамінів, природних антиоксидантів та інших біологічно активних речовин (БАР) для організму

людини – на підприємствах агропромислового комплексу України та в міжнародній практиці проводиться розробка і пошук принципово нових високих технологій консервування продуктів, які б максимально зберігали біологічний потенціал продукту.

Відомо, що під час традиційних методів переробки рослинної сировини (теплової обробки, подрібнення та ін.) відбуваються значні (від 20 до 80%) втрати вітамінів, фенольних, барвних речовин, хлорофілу та ін. У зв'язку з цим актуальною є розробка новітніх високих технологій та нанотехнологій, які б дозволили повністю зберегти БАР вихідної сировини та надати кінцевому продукту нових споживних властивостей.

Особливе місце серед консервованих продуктів займають порошки. Вони відрізняються низьким вмістом вологи, незначним об'ємом і є концентратом натуральних вітамінів та інших БАР. Останнім часом порошки відносять до функціональних оздоровчих добавок, оскільки їх використання дозволяє відносно легко і швидко поповнити дефіцит натуральних БАР в організмі людини та зміцнити захисні сили організму до впливу різних шкідливих чинників. В Україні на сьогоднішній день спостерігається дефіцит таких добавок з рослинної сировини та продуктів профілактичної дії з їх використанням. Крім того, спостерігається дефіцит натуральних барвників. У зв'язку з цим актуальною є розробка рослинних функціональних оздоровчих добавок у формі порошків, що відрізняються високим вмістом БАР та мають барвну здатність.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Хлорофіловмісні овочі (ХВО), а саме: зелень петрушки та кропу – помітно виділяються серед іншої рослинної сировини високим вмістом хлорофілу, аскорбінової кислоти,  $\beta$ -каротину, фенольних сполук та інших БАР, які мають імуномодулюючу та антиоксидантну дію. Ці овочі й добавки з них особливо великою популярністю користуються в Японії після атомного вибуху в Хіросімі та Нагасакі. Відомо, що ненасичені кон'юговані сполуки, які містяться в ХВО, такі як хлорофіл, мають протипроменеву, протипухлинну дію, сприяють підвищенню імунітету, особливо в сполученні з аскорбіновою кислотою і  $\beta$ -каротином, що у великій кількості містяться в листових овочах. Традиційні технології переробки ХВО призводять до значних втрат БАР. Крім того, під час переробки та консервування зелені петрушки та кропу відбувається знебарвлення і побуріння хлорофілу, що нестійкий до впливу різних чинників (рН-середовища, температури, кисню, світла та ін.). Це пов'язано із заміною комплекснозв'язаного магнію в молекулі хлорофілу на водень, у результаті чого утворюється феофітин бурого кольору. На сьогоднішній

день порошки з ХВО в Україні не знайшли належного застосування. Патентно-інформаційний пошук показав, що до цього часу практично відсутні технології переробки хлорофіловмісних овочів, які б повною мірою зберігали органолептичні, фізико-хімічні показники та вміст БАР вихідної сировини. У зв'язку з цим актуальною є розробка нанотехнологій нових функціональних оздоровчих добавок-барвників із зелені петрушки та кропу в формі дрібнодисперсних порошків, які б максимально зберігали хлорофіл та інші БАР хлорофіловмісних овочів.

**Мета та завдання статті.** Мета роботи – розробка нанотехнологій порошкоподібних наноструктурованих добавок із хлорофіловмісних овочів з рекордним вмістом хлорофілу і каротиноїдів з використанням процесів механодеструкції та механоактивації, які б дозволили повністю зберегти БАР вихідної сировини та надати кінцевому продукту нових споживних властивостей.

Завданням роботи стало виявлення закономірностей формування якості добавок-барвників із хлорофіловмісних овочів під час комплексного впливу нарізання та інактивації ферментативного окиснювання БАР перед сушінням, вакуумного сушіння, дрібнодисперсного подрібнювання та оцінка їх якості в процесі виготовлення, зберігання та використання під час виробництва вітамінізованих продуктів харчування.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Головним у даній роботі було збереження та стабілізація хлорофілу, каротиноїдів та L-аскорбінової кислоти ХВО. У зв'язку з цим необхідно було з'ясувати вплив певних чинників на ферментативне окиснення каротиноїдів та L-аскорбінової кислоти нарізаних ХВО перед сушінням, а також на інактивацію окиснювальних ферментів. Показано, що після подрібнення зелені петрушки та кропу через 5...6 хвилин руйнується 28,8...40,5% L-аскорбінової кислоти та 18...25% каротину. Тому в роботі було проведено модельні експерименти з виявлення дози та часу попередження ферментативного окислення каротиноїдів та L-аскорбінової кислоти, а також інактивації окиснювальних ферментів. Показано, що витримування нарізаної свіжої зелені петрушки та кропу в 0,5...1% розчині лимонної кислоти протягом 10...15 хвилин приводило до повного збереження L-аскорбінової кислоти та каротину, а також до повної інактивації окиснювальних ферментів (рис. 1).

Відомо, що найбільш прогресивними методами сушіння харчових продуктів, прийнятими в міжнародній практиці, є сублімаційне вакуумне сушіння (СВС) та вакуумне сушіння (ВС). Систематизованих даних щодо зміни якості ХВО у процесі сушіння практично немає. У зв'язку з цим до завдань даної роботи входило дослідження впливу

СВС та ВС на якість ХВО. Показано, що під час ВС кількість БАР зменшується. Так, кількість L-аскорбінової кислоти зменшується на 25...27% до вихідної сировини, хлорофілу а і b – на 10...15%, каротиноїдів – на 4...5%, фенольних сполук – на 10...22%.

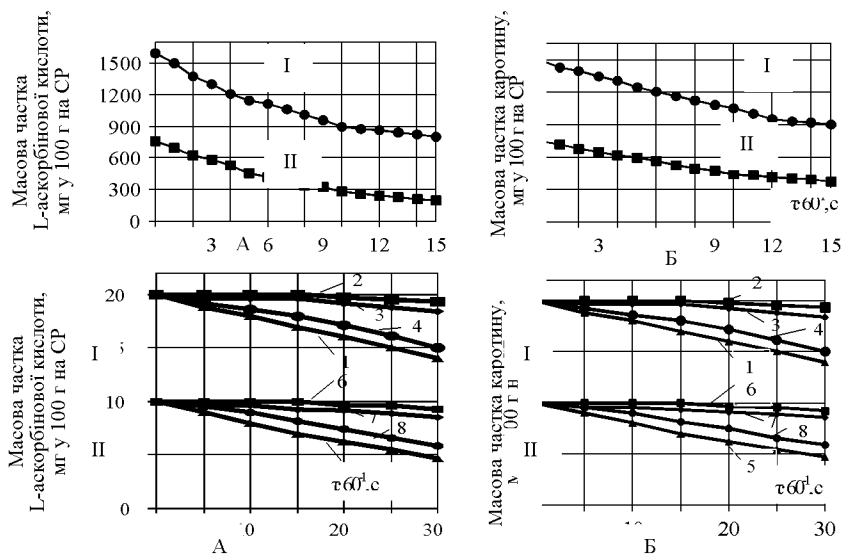
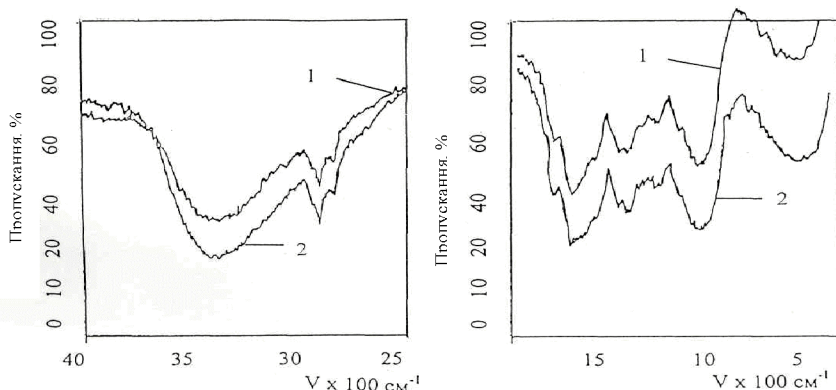


Рисунок 1 – Ферментативне окислення та руйнування L-аскорбінової кислоти (А) та каротиноїдів (Б) у нарізаній свіжій зелені петрушки (І) і кропу (ІІ) та вплив розчину лимонної кислоти різної концентрації на їх витримування за кімнатної температури (+20...+22°C) в розчині такої концентрації: 1, 5 – 0,3%; 2, 6 – 0,5%; 3, 7 – 1%; 4, 8 – 2%

Спектральний аналіз показав, що ІЧ-спектри ХВО висушених за допомогою СВС та ВС майже однакові, що свідчить про однаковий хімічний склад та будову молекул (рис. 2).

Показано, що під час ВС відбувається зменшення ОН-груп в області частот  $\nu = 3650...3400 \text{ cm}^{-1}$ , зменшення кількості  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -груп за  $\nu = 2920...2850 \text{ cm}^{-1}$ , а також зменшення карбонільних ( $\text{C}=\text{O}$ ) груп за  $\nu = 1750...1700 \text{ cm}^{-1}$  порівняно зі зразками СВС. Це пов'язано, очевидно, з тим, що під час ВС відбувається зменшення кількості ненасичених речовин, таких як каротиноїди, та ароматичних речовин ізопренової природи, а також фенольних сполук, що підтверджує дані, отримані за допомогою хімічних методів дослідження.

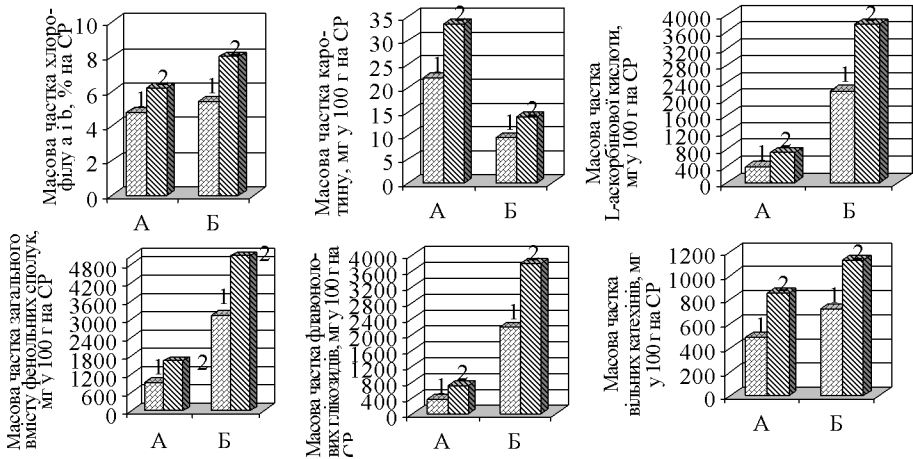
Процес подрібнення є одним із основних технологічних прийомів під час отримання порошкоподібних продуктів із висушеної сировини. У даний час одним із прогресивних способів є криогенне подрібнення, для якого необхідні спеціальні млини та рідкий азот, що збільшує вартість продукту. У зв'язку з цим нами розглянуто можливість подрібнення у вібраційно-кульовому млині без застосування рідкого азоту.



**Рисунок 2 – Вплив сублимаційного вакуумного сушіння та вакуумного сушіння на якість хлорофіловмісних овочів під час дослідження ІЧ-спектрів: 1 – ХВО сублимаційного вакуумного сушіння; 2 – ХВО вакуумного сушіння**

Комплексними дослідженнями встановлено закономірності зміни хлорофілу а і b, L-аскорбінової кислоти, каротиноїдів, фенольних сполук під час дрібнодисперсного подрібнення (без застосування низьких температур) до розміру часток 5...30 мкм висушених, за допомогою ВС ХВО (рис. 3). Установлено, що відбувається нанодеструкція та значно краще вилучення низькомолекулярних БАР залежно від виду БАР на 22...80% відносно вихідної сировини. Так, масова частка хлорофілу збільшилась на 48...51%, каротиноїдів – на 45...55%, аскорбінової кислоти – на 22...30%, фенольних сполук – на 56...80% порівняно з вихідною сировиною. Це пов'язано з тим, що під час дрібнодисперсного подрібнення у вібраційно-кульовому млині, як показали мікроскопічні дослідження, відбувається істотна деструкція рослинної тканини, руйнування та ушкодження клітин і збільшення активної поверхні продукту та руйнування нанокомплексів БАР – біополімерів, це можуть бути комплекси БАР з білками, клітковиною, пектином, що при-

зводить до більш повного вилучення БАР та їх переходу із зв'язаного стану у вільний.



**Рисунок 3 – Вплив дрібнодисперсного подрібнення на вміст БАР під час отримання добавок-барвників із зелені петрушки (А) та кропу (Б): 1 – висушена сировина; 2 – добавка-барвник із ХВО**

Таким чином, у міжнародній практиці доведено, що дрібнодисперсне подрібнення дає можливість маніпулювати з матерією (рослинною сировиною) на молекулярному рівні та дає можливість отримати порошок у наноструктурованій формі: біологічно активні речовини у вільній формі з розміром молекул близько одного нанометра, які вивільнені із зв'язаних комплексів з біополімерами (целюлозою, білком, пектиновими речовинами та ін.). Паралельно відбувається механодеструкція та руйнування біополімерів рослинної сировини – білків, целюлози (від 30 до 80%) до їх складових – вільних амінокислот та моноцукрів. Розмір молекул таких речовин також близько одного нанометра. Розроблені нанотехнології отримання наноструктурованих порошків БАД із хлорофіловмісних овочів, які відрізняються від вихідної сировини та інших продуктів рекордним вмістом БАР, зокрема хлорофілу, каротину, фенольних сполук, більш високою розчинністю у воді (в 2 рази краще), високою засвоюваністю живими організмами (в 2 рази краще) та впроваджені у виробництво на підприємствах України. Отримані за допомогою хімічних методів результати були доповнені спектроскопічними дослідженнями під час вивчення спектрів поглинання хлорофіло-каротиноїдного комплексу ХВО (рис. 4).

Показано, що нові ФОД-барвники відрізняються високим вмістом БАР, особливо хлорофілу а і b (3,6...4,6%), каротину (7,1...18,2 мг у 100 г), L-аскорбінової кислоти (644,2...1367,3 мг у 100 г), низькомолекулярних фенольних сполук (760,6...2818,9 мг у 100 г – за хлорогеновою кислотою), мінеральних речовин (10,1...16,2%), протеїну (18,9...23,8%) (табл. 1). Таким чином, показано, що нові порошкоподібні добавки є складною полікомпонентною системою з високим вмістом БАР – природних імуномодуляторів та антиоксидантів та їх можна рекомендувати для вітамінізації різних продуктів харчування.

Оскільки розроблені нами нові ФОД-барвники дрібнодисперсні, то в задачу даної роботи входило порівняння біологічної активності (БА) або ступеня засвоюваності добавок із ХВО з різним ступенем подрібнення (грубо- та дрібно- подрібнені).

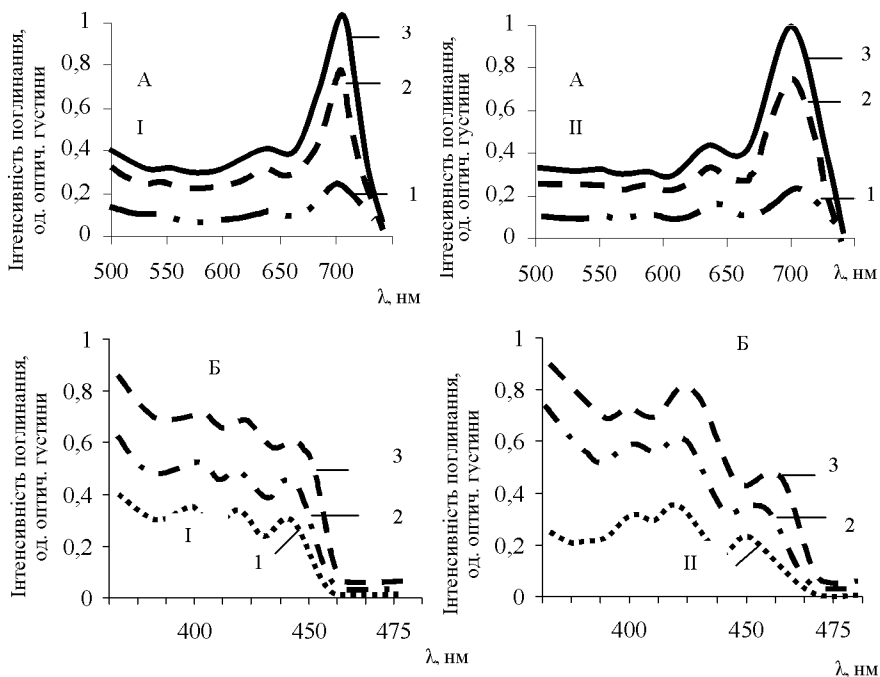


Рисунок 4 – Вплив дрібнодисперсного та традиційного подрібнення на якість порошоків із зелені петрушки (I) та кропу (II) під час дослідження спектрів поглинання хлорофілу (А) та каротиноїдів (Б): 1 – вихідна сировина; 2 – традиційно-подрібнений порошок (50...250 мкм); 3 – дрібнодисперсний порошок (5...30 мкм)

Дослідження БА проводили за допомогою експрес-методу на біотест-культурах інфузорій за генеративною активністю. Показано, що генеративна активність у тест-системах інфузорій з використанням дрібнодисперсних порошоків у 2 рази вища, порівняно з традиційними грубоподрібненими зразками (до розміру 50...250 мкм). Таким чином, дрібнодисперсні порошки з розміром частинок 5...30 мкм із ХВО мають у 2 рази більшу БА і знаходяться в більш легкозасвоюваній формі. Показано, що їх якість під час зберігання протягом 12 місяців майже не змінювалась. Таким чином, на відміну від існуючих, у даній роботі розроблено нову нанотехнологію отримання добавок із зелені петрушки та кропу, яка не лише повністю зберігає барвні речовини – хлорофіли, але й дозволяє більш повно вилучити їх із сировини та отримати продукт у наноструктурованій легкозасвоюваній формі. Нова нанотехнологія дрібнодисперсних порошокоподібних добавок із ХВО відрізняється від традиційних використанням інактивації окислювальних ферментів нарізаної зелені петрушки і кропу перед сушінням шляхом її обробки розчином лимонної кислоти, вакуумного сушіння та дрібнодисперсного подрібнення (без застосування холоду) до розміру часток 5...30 мкм та нанодеструктурування БАР та біополімерів до наночасток.

**Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники та вміст біологічно активних речовин у функціональних оздоровчих добавках-барвниках із хлорофіловмісних овочів**

Показник якості	Добавки-барвники	
	із зелені петрушки	із зелені кропу
1	2	3
Хлорофіл а і b, %	3,9±0,10	4,5±0,10
Каротин, мг у 100 г	17,9±0,50	8,2±0,20
L-аскорбінова кислота, мг у 100 г	1344,0±23,30	656,7±12,50
Фенольні сполуки (за хлорогеновою кислотою), мг у 100 г	776,4±15,80	2786,4±32,50
Флавонолові глікозиди (за рутинном), мг у 100 г	336,1±6,20	1822,6±18,30
Катехіни (за d-катехіном), мг у 100 г	404,3±8,10	635,8±9,70
Дубильні речовини (за таніном), мг у 100 г	823,5±17,30	840,2±16,90
Зольність, %	11,7±1,60	14,0±1,80
Протеїн, %	21,50±2,30	21,24±2,30
Лізин, %	2,17±0,07	1,62±0,06
Лейцин, %	1,45±0,03	1,28±0,03



Продовження табл. 1

1	2	3
Ізолейцин, %	0,78±0,05	0,66±0,04
Фенілаланін, %	0,95±0,03	0,92±0,02
Валін, %	1,07±0,05	0,91±0,02
Метіонін, %	0,24±0,01	0,28±0,01
Треонін, %	1,10±0,06	1,12±0,05
Загальний цукор, %	11,3±0,90	10,5±0,70
Пектин, %	4,5±0,07	6,6±0,08
Целюлоза, %	7,2±0,10	8,4±0,20
Титрована кислотність, %	1,6±0,03	1,5±0,04
Вологість, %	7,8±0,15	7,7±0,20

Розроблено нові плавлені сири „Апетитний” та „Багатир”, а також смакові вітамінні приправи „Вітамінна”, „Смарагд”, „Фантазія” з використанням ФОД-барвників із ХВО та фітодобавок із прянощів. Добавки використовували для надання новим продуктам оригінального смаку та аромату, подовження термінів зберігання та надання їм профілактичної дії, оскільки добавки містять значну кількість природних антиоксидантів та імуномодуляторів. За хімічним складом нові плавлені сири перевершують вітчизняні аналоги (табл. 2) (наприклад, плавлений сир „Янтар”).

Таблиця 2 – Вміст БАР у нових плавлених сирах „Апетитний” та „Багатир”

Плавлений сир	Масова частка						
	хлорофілу а і b, мг у 100 г	каротину, мг у 100 г	фенольних сполук, мг у 100 г			аскорбінової кислоти, мг у 100 г	дубильних речовин, мг у 100 г
			фенольні сполуки (за хлорогеновою кислотою)	флавонолові глікозиди (за рутинном)	вільні катехіни (за d-катехіном)		
„Багатир”	302,0±18,60	0,9±0,02	48,9±3,20	40,1±2,80	21,3±1,40	10,6±0,50	19,7±0,70
„Апетитний”	211,0±15,20	0,7±0,01	53,6±4,20	39,8±2,70	26,1±1,20	8,4±0,30	22,1±0,80
„Янтар”	0	0	0	0	0	0	0

Показано, що нові плавлені сири зберігаються в 2 рази краще. Так, у контрольному зразку вміст перекисів та гідроперекисів, а також

вільних жирних кислот та органічних кислот збільшився у 2 рази: кількість перекисів та гідроперекисів на початку зберігання становила 0,2 ммоль/кг на СР, через 40 діб – 0,38 ммоль/кг на СР; вільних жирних кислот відповідно 1,6 мг КОН/г на СР та 3,1 мг КОН/г на СР.

**Висновки.** Таким чином, уперше в міжнародній практиці показано, що дрібнодисперсне подрібнення дає можливість маніпулювати з матерією (рослинною сировиною) на молекулярному рівні та дає можливість отримати порошок у наноструктурованій формі – біологічно активні речовини у вільній формі з розміром молекул близько одного нанометра, які вивільнені із зв'язаних комплексів з біополімерами (целюлозою, білком, пектиновими речовинами та ін.). Паралельно відбувається механодеструкція та руйнування біополімерів рослинної сировини – білків, целюлози (від 30 до 80%) до їх складових – вільних амінокислот та моноцукрів. Розмір молекул таких речовин також близько одного нанометра. Розроблені нанотехнології отримання наноструктурованих порошків БАД із хлорофіловмісних овочів, які відрізняються від вихідної сировини та інших продуктів рекордним вмістом БАР, зокрема хлорофілу, каротину, фенольних сполук, більш високою розчинністю у воді (в 2 рази краще), високою засвоюваністю живими організмами (в 2 рази краще), та впроваджені у виробництво на підприємствах України.

Розроблено нові плавлені сири „Апетитний” та „Багатир”, а також смакові вітамінні приправи „Вітамінна”, „Смарагд”, „Фантазія” з використанням ФОД-барвників із ХВО та фітодобавок із прянощів. Добавки використовували для надання новим продуктам оригінального смаку та аромату, подовження термінів зберігання та надання їм профілактичної дії, оскільки добавки містять значну кількість природних антиоксидантів та імуномодуляторів.

Кінцевим результатом роботи є те, що розроблено і затверджено нормативну документацію на «Порошки овочеві дрібнодисперсні» (ТУ У 15.3-01566330-182-2005). Проведено апробацію нової технології у виробничих умовах у НВФ «ФІПАР», ЗАТ «ФІТОРІЯ», НВП „Кріас-1” (м. Харків), ДП „Імпульс”.

#### *Список літератури*

1. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия [Текст] : монография / Р. Ю. Павлюк [и др.] ; ХГАТОП, УГУПТ. – Х., К., 1997. – 291 с.
2. Новые технологии функциональных оздоровительных продуктов [Текст] : монография / В. В. Погарская [и др.] ; ХДУХТ. – Х., 2007. – 262 с.

3. Коробець, Н. В. Формування якості добавок із хлорофіловмісних овочів та продуктів харчування з їх використанням [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.15 / Н. В. Коробець. – Х., 2006. – 18 с.

Отримано 30.09.2009. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Н.В. Коробець, Н.П. Максимова, О.В. Гапонцева, 2009.

УДК 637.33:637.356.4

**Ф.В. Перцевой**, д-р техн. наук, проф.

**М.В. Обозна**, асп.

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ КИСЛОТНОСТІ СИРНОГО ПРОДУКТУ М'ЯКОГО НА ОСНОВІ СУХОГО ЗНЕЖИРЕНОГО МОЛОКА З ВИКОРИСТАННЯМ БОРОШНА КУКУРУДЗИ**

*Досліджено вплив борошна кукурудзи на зміну кислотності сирного продукту м'якого, виробленого на основі сухого знежиреного молока, під час дозрівання. Встановлено та проаналізовано кінетику зміни, а також взаємозв'язок між титрованою та активною кислотностями продукту в залежності від концентрації борошна кукурудзи в системі. Обґрунтовано термін дозрівання продукту сирного м'якого.*

*Исследовано влияние муки кукурузной на изменение кислотности сырного продукта мягкого, изготовленного на основе сухого обезжиренного молока, во время созревания. Установлена и проанализирована кинетика изменений, а также взаимосвязь между титруемой и активной кислотностями продукта в зависимости от концентрации муки кукурузной в системе. Обоснован срок созревания продукта сырного мягкого.*

*The effect of corn flour to change the acidity of soft cheese product produced based on skimmed milk during ripening. Established and analyzed the kinetics and the relationship between tytrovanoyu and active acidity of the product depending on the concentration of maize flour in the system. Grounded term ripening of soft cheese product.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Сезонні зміни складу та біологічних властивостей незбираного молока обумовлюють сезонні відмінності в його подальших біохімічних перетвореннях. Тому на сьогоднішній день перспективним є отримання сирного продукту м'якого на основі сухого знежиреного молока.

Хімічний склад незбираного молока нестабільний і залежить від умов зростання тварин, породи, періодів лактації та ін. Причому