

Секція 1 **НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**

УДК 637.141.4:637.148

Р.Ю. Павлюк, д-р техн. наук
В.В. Погарська, канд. техн. наук
Д.О. Глибокий, асист.
К.С. Балабай, магістр

НАНОТЕХНОЛОГІЇ ГОМОГЕНІЗОВАНИХ ОЗДОРОВЧИХ СИРКОВИХ ПРОДУКТІВ, ЗБАГАЧЕНИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИМИ КАРОТИНОЇДНИМИ БАД

Розроблено нанотехнології отримання сиркових виробів, що включають гомогенізацію сирного зерна та збагачення наноструктурованими порошкоподібними добавками та пюре із каротиновмісних овочів та цитрусових плодів. Нові сиркові вироби відрізняються від аналогів високим вмістом каротиноїдів, вільних амінокислот, фенольних сполук, аскорбінової кислоти та інших БАВ, мають імунomodulatory дію і рекомендовані для впровадження на підприємствах молочної промисловості.

Разработаны нанотехнологии получения сыровых изделий, включающие гомогенизацию сырного зерна и обогащение наноструктурированными порошкообразными добавками и пюре из каротинсодержащих овощей и citrusовых плодов. Новые творожные изделия отличаются от аналогов высоким содержанием каротиноидов, свободных аминокислот, фенольных соединений, аскорбиновой кислоты и других БАВ, обладают иммуномодулирующим действием и рекомендованы для внедрения на предприятиях молочной промышленности.

Development of nanotechnology obtain cheese products, including gomogenization curd and enrichment of nanostructured powders and supplements puree which contain carotene vegetables and citrus fruits. New cheese products are different from analog high content of carotenoids, free amino acids, phenolic compounds, ascorbic acid and other biologically active substances, possess immunomodulatory effects and are recommended for implementation in the dairy industry.

Постановка проблеми у загальному вигляді. У роботі вперше в міжнародній практиці на молекулярному рівні показано, що гомогенізація дає можливість маніпулювати з матерією (казеїнат-кальцій-фосфатним комплексом молока) під час отримання гомогенізованих продуктів із кисломолочного сиру та отримати

сиркову масу в наноструктурованій формі. При цьому значна частина білка (від 30 до 42%) руйнується до вільних амінокислот з розміром молекул майже нанометр, а мінеральні речовини, такі як Ca та P, переходять у вільну іонізовану форму. Розроблені нанотехнології сиркових виробів, збагачених наноструктурованими біологічно активними добавками із каротиновмісних овочів. Нові вироби відрізняються від аналогів високим вмістом вільних α -амінокислот (вище в 1,4...1,5 разів), рослинних БАР, таких як каротиноїди, низькомолекулярні фенольні сполуки, поліфеноли, вітамін С, які є природними антиоксидантами і знаходяться в добавках у вільній формі з розміром молекул майже нанометр, та мають більш високу розчинність у воді (в 2 рази краще, ніж традиційні продукти), високу засвоюваність живими організмами (у 2...3 рази краще). Нові сиркові вироби мають імуномодулюючі властивості, пройшли промислові випробування на підприємствах України і рекомендовані до впровадження.

Актуальність роботи пов'язана з тим, що в даний час спостерігається загальне погіршення екологічної ситуації на всій Землі, яке призвело до істотного збільшення популярності продуктів оздоровчої дії, спрямованої на підвищення імунітету, попередження старіння й ін.

У зв'язку з цим у всьому світі гостро стоїть проблема створення нового покоління продуктів, так званої «здорової їжі», яка відповідала б реаліям сьогодення. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВОЗ), продукти XXI століття повинні не лише 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.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останні роки в міжнародній практиці усе більш широкого застосування для збагачення харчових продуктів, у тому числі молочних і кисломолочних, набули природні добавки з різної рослинної сировини, що містять значну кількість вітамінів, каротиноїдів, вільних амінокислот, мінеральних речовин, природних антиоксидантів. У зв'язку з цим, актуальним є розробка комбінованих кисломолочних продуктів отриманих з використанням натуральних БАД, у тому числі з каротиновмісної рослинної сировини.

Серед добавок особливе місце займають БАД із каротиновмісної сировини та цитрусових плодів, які мають унікальні цілющі властивості, пов'язані з високим вмістом БАР (каротиноїдів,

фенольних сполук, аскорбінової кислоти, терпеноїдів, незамінних амінокислот, дубильних речовин та ін.). Проте вони не знайшли належного застосування в Україні у профілактичному харчуванні, харчовій та фармацевтичній промисловості. У зв'язку з цим спостерігається їх дефіцит. У ХДУХТ вперше в міжнародній практиці вдалось отримати наноструктуровані дрібнодисперсні порошки з рекордним вмістом БАР за допомогою дрібнодисперсного подрібнення та наноструктуроване пюре із каротиновмісних овочів та цитрусових, знайдено альтернативні кріогенному методи помелу без застосування заморожування, які дозволили отримати порошки, що за якістю наближаються до порошоків, отриманих з використанням кріодеструкції. Із застосуванням наноструктурованих дрібнодисперсних порошоків із моркви та наноструктурованих пюре із лимонів та апельсинів із цедрою розроблено нові функціональні оздоровчі кисломолочні сиркові вироби імунomodуючої дії.

Під час отримання гомогенних сиркових виробів у молочній промисловості для отримання гомогенного продукту із кисломолочного сиру використовується такий технологічний прийом як гомогенізація. Відомо, що основна складова сиру – казеїнат-кальцій-фосфатний комплекс – складний біологічний полімер, який під час подрібнення повинен зазнавати змін. Але вплив цього прийому на трансформацію казеїнат-кальцій-фосфатних комплексів до цього часу не вивчено. Не виявлено також і зміни, що відбуваються зі зв'язаними та вільними формами амінокислот білка.

Мета та завдання статті. Метою роботи було дослідження впливу дрібнодисперсного подрібнення під час гомогенізації на казеїнат-кальцій-фосфатні комплекси сирних згустків під час отримання сиркових виробів та трансформацію зв'язаних і вільних амінокислот, створення рецептури та нанотехнології гомогенних сиркових виробів, збагачених наноструктурованими дрібнодисперсними БАД із каротиновмісних овочів та цитрусових плодів – моркви, апельсину та лимону з цедрою, що мають оздоровчу дію.

Виклад основного матеріалу дослідження. На кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока ХДУХТ розроблено нанотехнологію функціональних оздоровчих сиркових виробів з використанням каротиновмісних БАД у формі дрібнодисперсних порошоків та наноструктурованих пюре із цитрусових. У роботі вперше в молочній промисловості гомогенізація розглядається як технологічний прийом, який не лише призводить до отримання гомогенної структури продукту, а й до процесів механодеструкції

білка до низькомолекулярних його складових – амінокислот, до збагачення продукта корисними низькомолекулярними речовинами сирових виробів (до збільшення масової частки вільних амінокислот, простих пептидів та ін.).

Показано, що під час гомогенізації кисломолочного сиру відбувається значна дезагрегація та механодеструкція білків до низькомолекулярних пептидів (ди-, трипептидів) та вільних α -амінокислот. Під час подрібнення сирного згустку їх кількість збільшувалась в 1,6÷3,5 рази. Виявлену закономірність було підтверджено під час вивчення окремих α -амінокислот як у зв'язаній, так і у вільній формі за допомогою газорідинної хроматографії на автоматичному аналізаторі амінокислот «Микротехна 339» (виробництва ЧССР). Виявлено, що під час гомогенізації кисломолочного сиру проходить значна механодеструкція та деградація біополімерів, що призводить до значного зменшення зв'язаних α -амінокислот (на 25÷45%), утворення вільних α -амінокислот (їх вміст збільшується в 1,6÷3,5 рази) й органічних кислот. Це свідчить про порушення четвертинної, третинної структури, руйнування ланцюгів біополімерів – механолізу білка до окремих амінокислот і вивільнення органічних кислот. Виключення складають вільні амінокислоти метіонін та тирозин, кількість яких збільшується відповідно на всього 9% та на 40% (рис. 1).

Отримані закономірності свідчать про те, що гомогенізований кисломолочний сир має більш легкозасвоювану форму, оскільки 25...45% α -амінокислот білка перейшли зі зв'язаної форми у вільну, що краще засвоюється організмом людини. Отримані результати дозволяють по-новому уявити вплив процесів гомогенізації на якість продукту.

Паралельно проводили дослідження за допомогою методу спектрального аналізу (рис. 2). В ІЧ-спектрі сирного зерна (1) і подрібненого сиру (2) після гомогенізації простежуються суттєві відмінності в положенні характеристичних смуг поглинання в інтервалах частот 3610...3645, 3450...3600, 3200...3550, 3590...3650 cm^{-1} , характерних для валентних коливань ОН-груп міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. У гомогенізованому сирі відбувається їх суттєве зменшення.

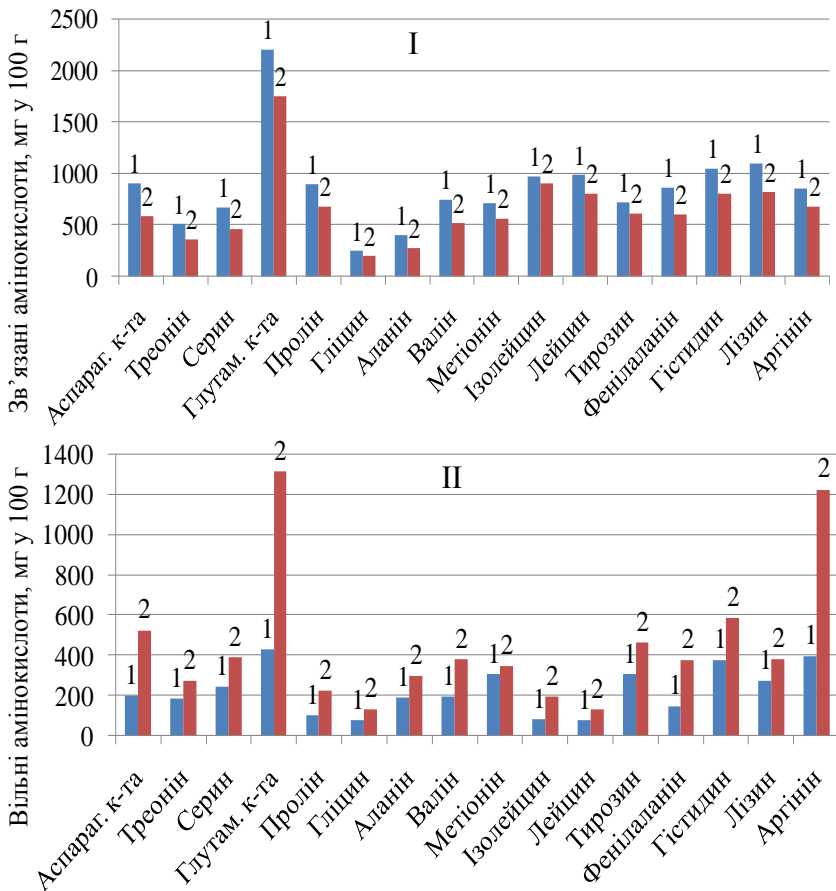
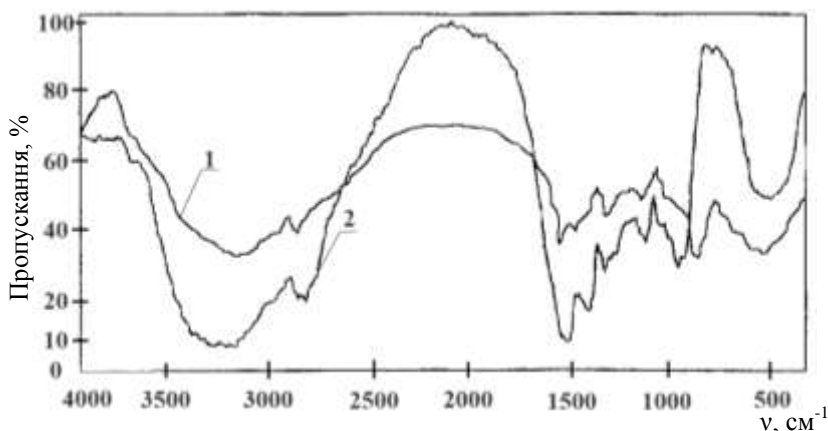


Рисунок 1 – Вплив процесів механодеструкції та механоактивації на вміст зв'язаних (I) та вільних (II) амінокислот казеїнат-кальцій-фосфатного комплексу кисломолочного сиру під час отримання гомогенізованої сирної маси: 1 – масова частка зв'язаних та вільних амінокислот у вихідному сири – у сирному зерні; 2 – масова частка зв'язаних та вільних амінокислот у сири після подрібнення (гомогенізації)



| Валентні коливання груп, cm^{-1} | | | | |
|-------------------------------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| ОН | NH | CH | S-H | C=O |
| 3645...3500 | 3500...3300 | 3350...2850 | 2600...2550 | 1750...1720 |
| Валентні коливання груп, cm^{-1} | | | | |
| COOH | CH ₃ | C-O- | C=N | S=S |
| 1750...1700 | 1470...1355 | 1300...1000 | 1230...1030 | 550...450 |

Рисунок 2 – ІЧ-спектри сирного зерна (1) та сиркової маси (2), отриманої із застосуванням процесів механодеструкції та механоактивації під час гомогенізації

Це свідчить про руйнування водневих зв'язків у білкових комплексах, а також у комплексах різних низькомолекулярних сполук з біополімерами та органічними кислотами, ліпідами, мінеральними речовинами, спиртами, кетонами, ароматичними сполуками – продуктів молочнокислого та спиртового бродіння, що узгоджується із нашими даними, отриманими хімічними методами досліджень. Крім того, напевно, проходить зменшення зв'язаної та збільшення вільної вологи.

Так, в області частот $3300...3500 \text{ cm}^{-1}$, що характерні для валентних коливань груп NH-, які беруть участь у водневих зв'язках, також простежується їх зменшення у сирі після гомогенізації. Це свідчить також про деструкцію не лише четвертинної, третинної, вторинної та первинної структури біополімеру – казеїну, а і руйнування водневих зв'язків та механоліз білка до вільних амінокислот під час гомогенізації.

В області частот $3000...3200 \text{ cm}^{-1}$, що характерні для валентних коливань груп CH- в спектрах ароматичних з'єднань, у

гомогенізованому сирі помітні піки цих коливань. Це свідчить про вивільнення ароматичних сполук – продуктів молочнокислого бродіння під час отримання гомогенізованого сиру. Крім того, в області $2500...3000\text{ см}^{-1}$ ІЧ-спектру гомогенізованого сиру відбувається збільшення відносної частки в області карбонових кислот, що свідчить про збільшення кількості вільних органічних кислот, які утворились унаслідок їх відщеплення від біополімерів. З'явився також пік в області частот $2920...2850\text{ см}^{-1}$, що відповідає валентним коливанням CH_3 -груп та свідчить про вивільнення ароматичних речовин терпеноїдної природи. Відбувається також інтенсивне поглинання в області $2000...2500\text{ см}^{-1}$. Широка смуга в цьому діапазоні свідчить про наявність валентних коливань NH_2 - і NH_3 - груп і про збільшення масової частки вільних α -амінокислот. Показане також збільшення вільних амінокислот у діапазоні – $1030...1360\text{ см}^{-1}$). Усе це підтверджує наше припущення про дезагрегацію та деструкцію казеїнат-кальцій-фосфатних комплексів сирних виробів, руйнування структури білка з відщепленням вільних амінокислот, зменшення молекулярної маси білка (майже вдвічі).

Таким чином, за допомогою хімічних та спектроскопічних методів досліджень виявлено вплив процесів механодеструкції та механоактивації під час гомогенізації (дрібнодисперсного подрібнення) на казеїнат-кальцій-фосфатні комплекси та вміст вільних амінокислот під час отримання сиркових виробів та розкрито механізм цього процесу.

На основі гомогенізованої сирної маси з використанням каротиноїдних БАД та добавок із citrusових розроблено технологію і рецептуру нових сиркових виробів – десертів «Оранж» та «Каротон», які відрізняються від аналогів високим вмістом, каротиноїдів, аскорбінової кислоти, фенольних сполук та більшим, відносно базового кисломолочного сиру, вмістом вільних амінокислот та простих пептидів.

У склад нових сирних виробів входять дрібнодисперсні наноструктуровані БАД із моркви та пюре з апельсина та лимона з цедрою, що розроблені на кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока ХДУХТ. БАД із моркви відрізняється високим вмістом аскорбінової кислоти (95 мг у 100 г), β -каротину (60 мг у 100 г), фенольних сполук з Р-вітамінною активністю та дубильних (1480 мг у 100 г), дубильних речовин (380 мг у 100 г) (табл. 1).

Дослідження показали, що 100 г нових сиркових продуктів задовольняють приблизно на $1/2...1/3$ добової потреби у β -каротині та $1/7...1/8$ у вітаміні С.

Розроблені продукти відрізняються від традиційних оригінальним смаком і ароматом. Колір виробів має різний приємно-жовтий відтінок за умов додавання різної кількості наповнювача. Аналіз хімічного складу нових вітамінізованих функціональних сиркових десертів (табл. 2) показує, що нові комбіновані кисломолочні продукти відрізняються від традиційних високим вмістом аскорбінової кислоти (7,5...8,0 мг у 100 г) та β-каротину (0,70...0,72 мг в 100 г).

Таблиця 1 – Фізико-хімічні показники наноструктурованих пюре та порошкоподібних добавок із плодовоовочевої сировини

| Добавка | Масова частка | | | | |
|---------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------|----------------------|
| | β-каротину, мг у 100 г | L-аскорбінової кислоти, мг у 100 г | фенольних сполук (за хлорогеновою к-тою), мг у 100 г | вологи, % | органічних кислот, % |
| Дрібнодисперсний порошок з моркви | 60,0 | 95,0 | 1480,0 | 94,0 | 0,5 |
| Наноструктуроване пюре з моркви | 20,8 | 18,3 | 242,2 | 88,5 | 0,35 |
| Наноструктуроване пюре з лимона з цедрою | 0,2 | 81,0 | 2150,4 | 87,7 | 15,3 |
| Наноструктуроване пюре з апельсина з цедрою | 0,3 | 110,2 | 1702,3 | 87,5 | 5,7 |

Таблиця 2 – Порівняння фізико-хімічних показників та вмісту БАР у нових сиркових продуктах з аналогом

| Продукт | Вміст у продукті, мг/100г | | Масова частка сухих речовин, % | Кислотність, °Т, не більше |
|-------------------------------|---------------------------|-----------|--------------------------------|----------------------------|
| | вітамін С | β-каротин | | |
| «Оранж» | 8,0 | 1,7 | 27 | 200 |
| «Каротон» | 9,5 | 3,0 | 56 | 150 |
| Сирки дитячі солодкі (аналог) | 0,5 | 0,06 | 49 | 155 |

Медико-біологічні дослідження та клінічні випробування показали, що отримані сиркові вироби мають імуномодуючі

властивості та можуть бути рекомендовані для імунопрофілактики населення України.

Висновки. Таким чином, хімічними та спектроскопічними методами досліджень показано вплив процесів механодеструкції та механоактивації (під час гомогенізації) на казеїнат-кальцій-фосфатний комплекс сирного зерна і вплив на них дрібнодисперсної порошкоподібної добавки з моркви та наноструктурованих поре з моркви, апельсина та лимона з цедрою.

У роботі вперше в міжнародній практиці показано, що гомогенізація дає можливість маніпулювати з матерією (казеїнат-кальцій-фосфатним комплексом молока) під час отримання гомогенізованих продуктів із кисломолочного сиру на молекулярному рівні та дає можливість отримати сиркову масу в наноструктурованій формі. При цьому значна частина білка руйнується до вільних амінокислот з розміром молекул майже нанометр (від 30 до 42%). Розроблені нанотехнології сиркових виробів, збагачених дрібнодисперсними порошкоподібними добавками з моркви та наноструктурованими поре з моркви, апельсина та лимона з цедрою. Нові вироби відрізняються від аналогів високим вмістом вільних α -амінокислот (вище в 1,4...1,5 разів), рослинних БАР, таких як каротиноїди, низькомолекулярні фенольні сполуки, поліфеноли, вітамін С та інші, які є природними антиоксидантами та знаходяться в добавках у вільній формі з розміром молекул майже нанометр, та мають більш високу розчинність у воді (у 2 рази краще, ніж традиційні продукти), високу засвоюваність живими організмами (у 2...3 рази краще). Нові сиркові вироби мають імуномодулюючі властивості, пройшли промислові випробування на підприємствах України і рекомендовані до впровадження на підприємствах молочної промисловості.

Список літератури

1. Нове покоління молочних продуктів у підвищенні імунітету [Текст] / Р. Ю. Павлюк [та ін.] // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі : зб. наук. пр. : у 2-х ч. / ХДУХТ. – Харків, 2003. – Ч. 1. – С. 93–99.

2. Нове в технології плавлених сирів [Текст] / Р. Ю. Павлюк [та ін.] // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі : зб. наук. пр. / ХДУХТ. – Харків, 2008. – Вип. 2 (8). – С. 112–118.

Отримано 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Д.О. Глибокий, К.С. Балабай, 2011.