

2. Нанотехнології заморожених кріопаст із плодів та овочів з унікальними характеристиками – добавок для функціональних молочних продуктів [Текст] / Р. Ю. Павлюк [та ін.] / МОЛОКОпереробка. – 2010. – № 1. – С. 24–29.

Отримано 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, А.А. Берестова, Н.П. Максимова, І.С. Юрченко, 2011.

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

**Д.М. Козюрін**, магістр

## **РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ХЛОРОФІЛОВМІСНИХ ДОБАВОК ІЗ ЗЕЛЕНІ ПЕТРУШКИ ТА КРОПУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕХАНОДЕСТРУКЦІЇ ТА МЕХАНОАКТИВАЦІЇ**

*Науково обґрунтовано та розроблено нанотехнології порошкоподібних наноструктурованих добавок із хлорофіловмісних овочів з рекордним вмістом хлорофілу і каротинної дієвості з використанням процесів механодеструкції та механоактивації, які дозволяють перевести БАВ із зв'язаного стану з біополімерами у вільний (на 30...40%) та викликають руйнування біополімерів до їх складових (амінокислот, моноцукрів, галактуринової кислоти та ін.).*

*Научно обоснована і розроблена нанотехнологія порошкообразних наноструктурованих добавок із хлорофілсодержащих овощей с рекордным содержанием хлорофилла и каротиноидов с использованием процессов механодеструкции и механоактивации, которые позволяют перевести БАВ из связанного состояния с биополимерами в свободное (30...40%) и вызывают повреждение биополимеров до их составляющих (аминокислот, моносахаров, галактуриновой 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 mehanodestructure and mehanoaktivacii, which allow to translate BAS from the coupled state with biopolymers in free (30...40%) and cause the damage of biopolymers to their constituents (aminoacid, monosaccharum, galacturonic acid and other).*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Екологічна ситуація, що склалась в світі на сьогоднішній день, призвела до суттєвого зниження імунітету населення. В Україні ситуація ускладнюється Чорнобильською катастрофою, наслідки якої, за

підрахунками вчених-фахівців з атомної енергії, населення України, Росії, Білорусії буде відчувати на собі понад 34 тисячі років. За даними медичних досліджень провідних вчених світу, найбільш простим способом збільшення захисних сил організму проти дії негативних чинників довкілля є збагачення щоденних раціонів харчування дорослих і дітей біологічно активними речовинами, що сприяють зміцненню імунітету. Це, насамперед, вітаміни антиоксидантного ряду (С, Е, А, вітаміни групи В та ін.), фенольні сполуки з Р-вітамінною активністю, дубильні речовини, каротиноїди, хлорофіли, мінеральні речовини (селен, калій, кальцій, залізо та ін.) та ін. Джерелами таких біологічно активних речовин (БАР) є, насамперед, свіжі плоди та овочі. Тому перед науковцями та практиками-селекціонерами однією з головних задач є створення районуваних сортів, які б не лише відрізнялися стабільно високою врожайністю, а також мали високий вміст БАР, що сприяють зміцненню імунітету.

Отримання високоякісної за вмістом БАР рослинної сировини не є гарантом забезпечення потреб у ній населення протягом року, оскільки під час зберігання свіжих плодів та овочів та під час отримання з них продуктів харчування відбувається суттєве руйнування та зниження вмісту цінних БАР. Як свідчить досвід провідних країн світу, альтернативою регулярному вживанню свіжих плодів, ягід, овочів є введення в щоденний раціон харчування біологічно активних добавок (БАД), які містять 0,5...1 добової потреби організму в БАР, та вживання продуктів харчування профілактичної дії [1].

На сьогоднішній день в Україні спостерігається дефіцит, як БАД, так і продуктів харчування з високим вмістом біологічно активних речовин. Тому розробка прогресивних технологій, які б максимально зберегли якість вихідної сировини під час отримання натуральних біологічно активних добавок у формі порошків, що мають значний термін зберігання та розробка продуктів імуномодельючої дії з їх використанням є актуальним та своєчасним для України напрямком робіт. Саме у цьому напрямку проводиться робота стосовно наукового обґрунтування та впровадження в виробництво нових прогресивних способів та нанотехнологій консервування та переробки вітамінної хлорофіловмісної рослинної сировини (зелені петрушки та кропу), отримання нового покоління дрібнодисперсних порошкоподібних наноструктурованих добавок та їх застосування для виготовлення продуктів харчування (плавлених сирів, вітамінних смакових добавок, оригінальних закусок, майонезів) для підвищення імунітету та зміцнення здоров'я.

**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 [2; 3].

**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.

У задачу даної роботи входило 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.** У ХДУХТ розроблено нову технологію дрібнодисперсних порошків із

хлорофіловмісних овочів – зелені петрушки, кропу з розміром частинок у десятки разів менших, ніж під час традиційного подрібнення. Від традиційних нова технологія відрізняється використанням вакуумного сушіння та дрібнодисперсного подрібнення без застосуванням рідкого азоту, яке супроводжується процесами механодеструкції та механоактивації, що дозволяє не лише вивільнити всі БАР, зокрема хлорофіл, а й дозволяє його частині (до 50%) перейти із зв'язаного стану з біополімерами у вільний, тобто його вміст у кінцевому продукті становить у 1,5 рази більше ніж у вихідній сировині (рис. 1).



**Рисунок 1 – Технологічна схема виробництва порошкоподібних наноструктурованих порошоків-барвників із зелені петрушки та кропу із застосуванням дрібнодисперсного подрібнення (ТУ У 15.3-01566330-182-2005)**

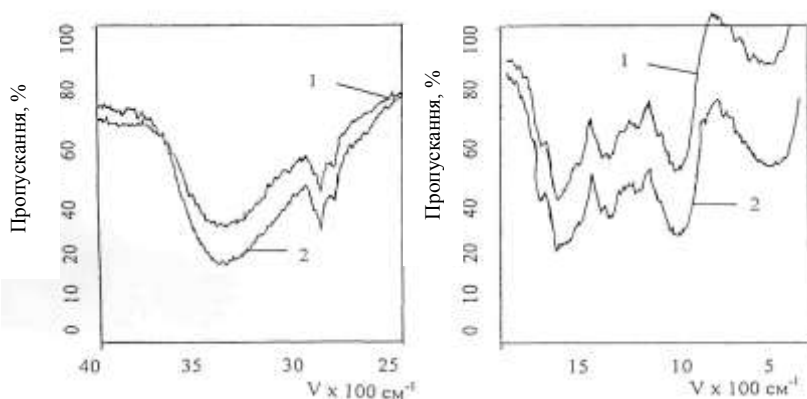
Головним у даній роботі було збереження та стабілізація хлорофілу, каротиноїдів та L-аскорбінової кислоти ХВО. У зв'язку з цим необхідно було з'ясувати вплив певних чинників на ферментативне окиснення каротиноїдів та L-аскорбінової кислоти нарізаних ХВО перед сушінням, а також на інактивацію окиснювальних ферментів. Показано, що після подрібнення зелені петрушки та кропу через 5...6 хв 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 хв приводило до повного збереження L-аскорбінової кислоти та каротину, а також до повної інактивації окиснювальних ферментів [3].

Відомо, що найбільш прогресивними методами сушіння харчових продуктів, прийнятими в міжнародній практиці, є сублимаційне 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%.

Спектральний аналіз показав, що ІЧ-спектри ХВО висушених за допомогою СВС та ВС майже однакові, це свідчить про однаковий хімічний склад та будову молекул, що кореспондується з даними отриманими за допомогою хімічних методів дослідження (рис. 2).

Показано, що під час ВС відбувається зменшення ОН-груп в області частот  $\nu = 3650...3400 \text{ см}^{-1}$ , зменшення кількості  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ -груп за  $\nu = 2920...2850 \text{ см}^{-1}$ , а також зменшення карбонільних ( $\text{C}=\text{O}$ ) груп за  $\nu = 1750...1700 \text{ см}^{-1}$  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 даній 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) висушених, за допомогою ВС ХВО.

Встановлено, що відбувається механодеструкція 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 наноконкомплексів БАР – біополімерів (це можуть бути комплекси БАР з білками, клітковиною, пектином), що призводить до більш повного вилучення БАР та їх переходу із зв'язаного стану у вільний. Під час дрібнодисперсного подрібнення відбуваються процеси механодеструкції та механолізу комплексів низькомолекулярних БАР (наприклад – хлорофілу), з біополімерами та руйнування водневих зв'язків, індукційної й міжмолекулярної взаємодії, і вивільнення хлорофілу та інших БАР із зв'язаного стану у вільний. Розмір молекули хлорофілу та інших БАР становить близько одного нанометра. Паралельно відбувається механодеструкція та руйнування біополімерів рослинної сировини –

білків, целюлози (від 30 до 40%) до їх складових – вільних амінокислот та моноцукрів. Розроблено 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 (у 2 рази краще), високою засвоюваністю живими організмами (у 2 рази краще) та впроваджені у виробництво на підприємствах України.

Показано, що нові нанодобавки-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.). 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.

*Таблиця – Фізико-хімічні показники та вміст біологічно активних речовин у свіжій зелені та дрібнодисперсних нанодобавках – барвниках із хлорофіловмісних овочів*

Показник якості	Вихідна сировина		Дрібнодисперсні добавки-барвники	
	зелень петрушки	зелень кропу	із зелені петрушки	із зелені кропу
1	2	3	4	5
Хлорофіл а і b, %	0,7±0,01	1,0±0,02	3,9±0,1	4,5±0,1
Каротин, мг у 100 г	3,7±0,06	1,7±0,03	17,9±0,5	8,2±0,2
L-аскорбінова кислота, мг у 100 г	275,3±5,5	115,7±2,3	1344,0±23,3	656,7±12,5
Фенольні сполуки (за хлорогеновою кислотою), мг у 100 г	151,2±3,1	536,2±10,7	776,4±15,8	2786,4±32,5
Флавонолові глікозиди (за рутином), мг у 100 г	53,9±1,1	362,6±7,3	336,1±6,2	1822,6±18,3
Катехіни (за d-катехіном), мг у 100 г	73,2±1,5	124,7±2,5	404,3±8,1	635,8±9,7
Дубильні речовини (за таніном), мг у 100 г	165,3±3,3	162,4±3,2	823,5±17,3	840,2±16,9
Зольність, %	2,5±0,05	2,7±0,05	11,7±1,6	14,0±1,8
Протеїн, %	4,5±0,1	4,3±0,1	21,50±2,3	21,24±2,3
Лізин, %	0,43±0,01	0,32±0,01	2,17±0,1	1,62±0,06
Лейцин, %	0,29±0,01	0,26±0,01	1,45±0,03	1,28±0,03

*Продовження табл.*

1	2	3	4	5
Ізолейцин, %	0,16±0,01	0,13±0,01	0,78±0,05	0,66±0,04
Фенілаланін, %	0,2±0,01	0,18±0,01	0,95±0,03	0,92±0,02
Валін, %	0,2±0,01	0,19±0,01	1,07±0,05	0,91±0,02
Метіонін, %	0,04±0,01	0,06±0,01	0,24±0,01	0,28±0,01
Треонін, %	0,2±0,01	0,2±0,01	1,10±0,06	1,12±0,05
Загальний цукор, %	2,3±0,04	2,1±0,04	11,3±0,9	10,5±0,7
Пектин, %	0,8±0,01	1,2±0,02	4,5±0,1	6,6±0,1
Целюлоза, %	1,3±0,02	1,6±0,03	7,2±0,1	8,4±0,2
Титрована кислотність, %	0,32±0,01	0,31±0,01	1,6±0,03	1,5±0,04
Вологість, %	85,5±1,7	86,1 ±1,7	7,8±0,1	7,7±0,2

Оскільки розроблені нами нові наноструктуровані добавки-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).

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...500 мкм). Таким чином, дрібнодисперсні порошки 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) та нанодеструктування БАР та біополімерів та біополімерів до наночасток, які знаходяться в комплексах з біополімерами та деструктування самих біополімерів.

**Висновки.** Таким чином, уперше в міжнародній практиці показано, що механічна дія – 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 скритої форми, де комплекси БАР зв'язані з біополімерами (целюлозою, білком, пектиновими речовинами та ін.) у вільну. Паралельно відбувається механодеструкція та руйнування біополімерів рослинної сировини – білків, целюлози (від 30 до 40%) до їх складових – вільних амінокислот та моноцукрів. Розмір молекул таких речовин також близько одного нанометра. Таким чином, механодеструкція та механоактивація призводить до значних змін структури комплексів БАР – біополімер, руйнування їх водневих зв'язків, індукційної та міжмолекулярної взаємодії та відбувається вилучення БАР із скритої форми у вільну. 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 (у 2 рази краще), високою засвоюваністю живими організмами (у 2 рази краще), та впроваджені у виробництво на підприємствах України.

Таким чином, отримані наноструктуровані добавки із хлорофіловмісних овочів з використання процесів механодеструкції та механоактивації мають принципово нові споживчі властивості порівняно з вихідною сировиною. Нові технології дозволяють більш повно використати біологічний потенціал вихідної сировини.

Кінцевим результатом роботи є те, що розроблено та 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 30.10.2011. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Н.В. Коробець, Д.М. Козюрін, 2011.