

### Список літератури

1. Павлюк Р. Ю. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия : монография / Р. Ю. Павлюк, А. И. Черевко, И. С. Гулий ; Харьк. гос. академия технологии и организации питания ; Укр. гос. ун-т пищ. техн. – Х. ; К., 1997. – 285 с.

2. Кретович В. П. Биохимия растений / В. П. Кретович. – М. : Высш. шк., 1980. – 447 с.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Н.М. Тимофеева, Н.П. Максимова, А.А. Берестова, Т.О. Борисенко, 2013.

УДК 664.002.3:663.8

**В.В. Погарська**, д-р техн. наук, проф.

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

**Н.В. Коробець**, канд. техн. наук, доц.

**І.В. Ткаченко**, магістрант

## НАНОТЕХНОЛОГІЇ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ ХЛОРОФІЛОВМІСНИХ РОСЛИННИХ ОЗДОРОВЧИХ ДОБАВОК-БАРВНИКІВ

*Науково обґрунтовано та розроблено нанотехнології дрібнодисперсних рослинних оздоровчих добавок-барвників із зелені петрушки та кропу з рекордним вмістом хлорофілу і каротиноїдів із використанням процесів механодеструкції та механоактивації.*

*Научно обоснована и разработана нанотехнология мелкодисперсных растительных оздоровительных добавок-красителей из зелени петрушки и укропа с рекордным содержанием хлорофилла и каротиноидов с использованием процессов механодеструкции и механоактивации.*

*Scientifically motivated and is designed nanotechnology powdery finely divided additives of vegetable health additions-dyes is scientifically reasonable and worked out from greenery of parsley and dill with record contents of the chlorophyll and carotin with use the processes mehanodestructure and mehanoaktivacii.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** На підприємствах агропромислового комплексу України та в міжнародній практиці одним із перспективних напрямів переробки плодів і овочів, які є основним джерелом вітамінів, природних антиоксидантів та інших біологічно активних речовин (БАР) для організму людини, є пошук і розробка принципово нових високих технологій та нанотехнологій консервування

продуктів, які б максимально зберігали біологічний потенціал продукту. Під час традиційних методів переробки рослинної сировини (теплової обробки, подрібнення та ін.) відбуваються значні (від 30 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 із 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.** Хлорофілвімісні овочі (зелень петрушки, кропу) помітно виділяються серед іншої рослинної сировини високим вмістом хлорофілу (до 1%), аскорбінової кислоти,  $\beta$ -каротину, фенольних сполук, що мають імуномодулюючу та антиоксидантну дію. Ці овочі та БАД з них особливо великою популярністю користуються у Японії після наслідків атомного вибуху на Хіросімі та Нагасакі. Японці вважають, що ненасичені кон'юговані сполуки хлорофілу, мають протипроменеву, протипухлинну дію та істотно підвищують імунітет, особливо у поєднанні з аскорбіновою кислотою та  $\beta$ -каротином, які у великій кількості містяться в листяних овочах. Відомо, що листяні овочі погано зберігаються і є сезонним продуктом. Традиційні технології їх переробки 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 комплексозв'язаного магнію в молекулі хлорофілу на водень, у результаті чого утворюється феофітин бурого кольору. На сьогоднішній день порошки з хлорофілвімісних овочів (ХВО) в Україні не знайшли належного застосування.

**Мета та завдання статті.** Мета роботи – розробка нанотехнології дрібнодисперсних рослинних оздоровчих добавок-барвників із зелені петрушки та кропу з рекордним вмістом хлорофілу і каротиноїдів із використанням процесів механодеструкції та механоактивації, які б

дозволили повністю зберегти БАР вихідної сировини та надати кінцевому продукту нових споживних властивостей.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** У ХДУХТ розроблено нанотехнологію дрібнодисперсних добавок-барвників із хлорофілвісних овочів – зелені петрушки, кропу з розміром частинок в десятки разів менших, ніж під час традиційного подрібнення. Від традиційних нова технологія відрізняється використанням вакуумного сушіння та дрібнодисперсного подрібнення без застосуванням рідкого азоту (альтернатива криогенному подрібненню), яке супроводжується процесами механодеструкції та механоактивації, що дозволяє не тільки 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.

Комплексними дослідженнями (з використанням спектроскопічних, хімічних, мікроскопічних методів) встановлено закономірності зміни хлорофілу, каротину, фенольних сполук під час грубого та дрібнодисперсного подрібнення (без застосування холоду) висушених за допомогою вакуумного сушіння ХВО. Встановлено, що під час дрібнодисперсного подрібнення висушених ХВО відбувається не лише збереження, але й істотне збільшення концентрації низькомолекулярних БАР, тобто відбувається їх більш повне вилучення із сировини і спостерігається ефект «збагачення» продукту (таблиця 1).

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. Таке збільшення вмісту БАР при дрібнодисперсному подрібненні пов'язано, з тим, що дрібнодисперсне подрібнення призводить до значного ушкодження тканин, клітин і до збільшення активної поверхні продукту, що сприяє повнішому екстрагуванню БАР. Крім того, збільшення також пов'язане з переходом частини низькомолекулярних БАР із зв'язаного з біополімерами стану у вільний, а саме з деградацією і руйнуванням водневих зв'язків між біополімерами і низькомолекулярними сполуками з відщепленням останніх. Таким чином, на прикладі висушених за допомогою вакуумного сушіння хлорофілвісних овочів (зелені петрушки і кропу) знайдений альтернативний криогенному метод подрібнення (без застосування холоду), що призводить до процесів механодеструкції та механоактивації, що дозволяє отримати за рахунок переходу частини низькомолекулярних БАР із зв'язаного з біополімерами стану у вільний дрібнодисперсний оздоровчі добавки-барвники з новими споживними властивостями, масова частка в яких низькомолекулярних БАР в порівнянні з початковою сировиною вище в 1,2...1,8 разів.

**Таблиця 1 – Вплив дрібнодисперсного подрібнення без застосування холоду на вміст БАР під час отримання хлорофіловмісних рослинних нанодобавок-барвників із зелені петрушки і кропу (n=3, P≥0,95)**

Продукт	Масова частка											
	хлорофілів a і b		каротину		аскорбінової кислоти		фенольних сполук (за хлорогеновою кислотою)		флавонолові глікозиди (за рутином)		вільних катехинів (за d -катехином)	
	% на СР	% до вихід.	% на СР	% до вихід.	% на СР	% до вихід.	% на СР	% до вихід.	% на СР	% до вихід.	% на СР	% до вихід.
Зелень петрушки ВС	4,8	100,0	22,1	100,0	1600,2	100,0	938,1	100,0	379,6	100,0	486,7	100,0
Нанодобавка- барвник із зелені петрушки ВС	6,2	129,2	33,4	151,1	2080,2	130,0	1641,6	175,0	715,7	188,5	856,9	176,1
Зелень кропу ВС	5,4	100,0	9,5	100,0	710,8	100,0	3156,6	100,0	2195,2	100,0	724,1	100,0
Нанодобавка- барвник із зелені кропу ВС	8,0	148,1	13,8	145,3	867,2	122,0	5113,7	162,6	3775,5	172,0	1129,6	156,0

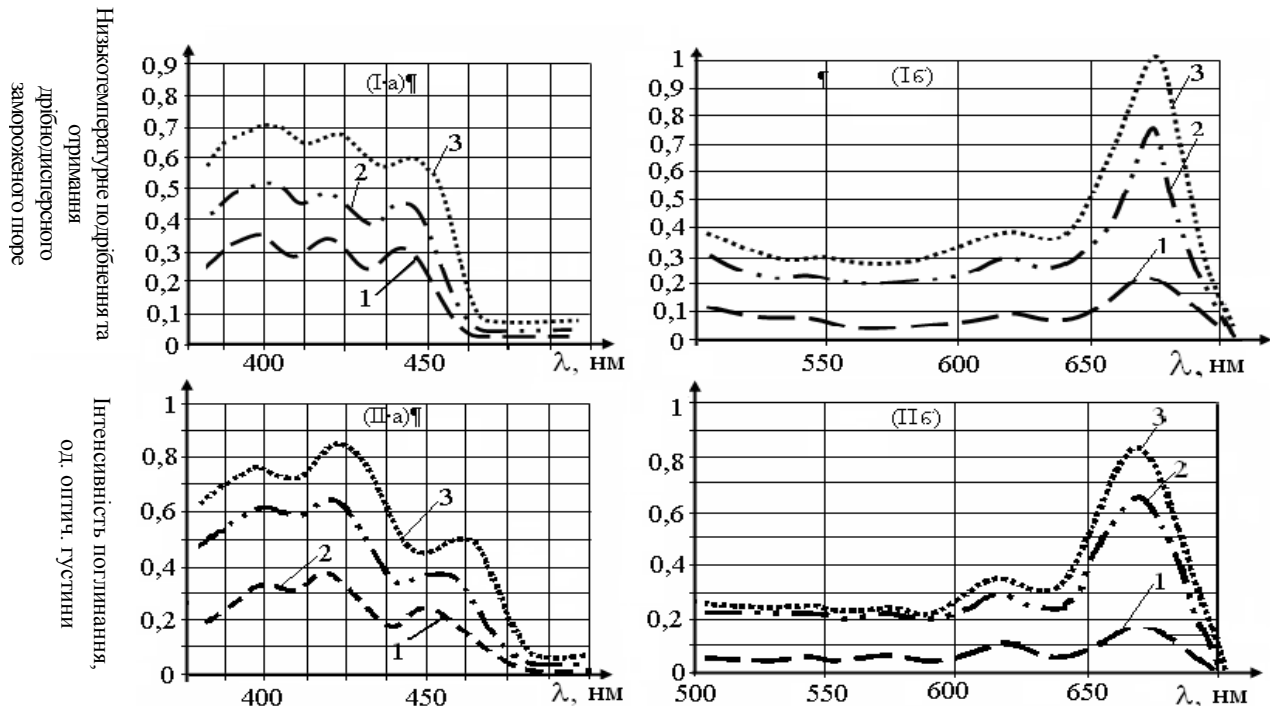


Рисунок – Сумарні спектри поглинання каротиноїдів і хлорофілів а і b із зелені петрушки (I) та кропу (II) вакуумного сушіння в етанолі: 1 - вихідна висушена ВС сировина; 2 – традиційно подрібнений порошок; 3 – дрібнодисперсний порошок. При визначенні сумарних спектрів поглинання (Ia, IIa) в області  $\lambda = 370 \dots 490 \text{ нм}$  етанолові екстракти зразків зелені петрушки і кропу були розведені відповідно в 2 (Ia) і в 1,5 рази (IIa)

Отримані результати підвищеного вилучення низькомолекулярних БАР (хлорофілів а і b, каротиноїдів) при дрібнодисперсному подрібненні в порівнянні з початковою сировиною ВС, а також в порівнянні з традиційним подрібненням порошоків до часток розміром 50...250 мкм, були підтвержені та доповнені методом спектрального аналізу. Вивчено сумарні спектри поглинання каротиноїдів ( $\lambda=447, 480$  нм), хлорофілів а і b в 70% етанолі (при однаковій концентрації усіх зразків на абсолютно суху речовину) (рисунок). Дослідження були проведені на базі Харківського інституту кріобіології та кріомедицини НАН України у відділі біофізики на спектрофотометрі "Pye Unicam Sp 8000" (Англія).

Показано, що спектральні криві сумарного спектру поглинання каротиноїдів, хлорофілів а і b, початкової зелені петрушки і кропу і порошоків із них, подрібнених до традиційного розміру і дрібнодисперсному подрібненні (у вібраційно-кульовому млині) мають однакову форму і відрізняються між собою інтенсивністю поглинання. Найбільша інтенсивність характерна для спектрів екстрактів із дрібнодисперсних порошкоподібних добавок-барвників. Нижчу інтенсивність оптичної щільності мають спектральні криві порошоків подрібнених до традиційного розміру часток. Найменша інтенсивність характерна для спектрів екстрактів з початкової висушеної за допомогою вакуумної сушки сировини, подрібненої на шматочки із розміром стебел 0,5...1,0 см

Збільшення в порівнянні з початковою висушеною сировиною інтенсивності поглинання сумарних спектрів поглинання каротиноїдів, хлорофілів а і b при традиційному та, більшою мірою, при дрібнодисперсному подрібненні висушених ВС хлорофілвмісних овочів пов'язано із збільшенням концентрації низькомолекулярних БАР в розчиннику (етанолі).

Показано, що нові дрібнодисперсні добавки-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. 2). Таким чином, показано, що наноструктуровані порошкоподібні добавки-барвники є складною полікомпонентною системою з високим вмістом БАР – природних імуномодуляторів та антиоксидантів та їх можна рекомендувати для вітамінізації різних продуктів харчування.

**Таблиця 2 – Характеристика вмісту біологічно активних речовин у дрібнодисперсних порошках-барвниках із хлорофіловмісних овочів отриманих за допомогою нанотехнології порівняно зі свіжою зеленню**

Показник якості	Свіжа зелень петрушки	Дрібнодисперсний порошок-барвник із зелені петрушки	Свіжа зелень кропу	Дрібнодисперсний порошок-барвник із зелені кропу
Хлорофіл а і b, %	0,7±0,01	3,9±0,1	1,0±0,02	4,5±0,1
Каротин, мг у 100 г	3,7±0,06	17,9±0,5	1,7±0,03	8,2±0,2
L-аскорбінова кислота, мг у 100 г	275,3±5,5	1344,0±23,3	115,7±2,3	656,7±12,5
Фенольні сполуки (за хлорогеновою кислотою), мг у 100 г	151,2±3,1	776,4±15,8	536,2±10,7	2786,4±32,5
Флавонолові глікозиди (за рутином), мг у 100 г	53,9±1,1	336,1±6,2	362,6±7,3	1822,6±18,3
Катехіни (за d-катехіном), мг у 100 г	73,2±1,5	404,3±8,1	124,7±2,5	635,8±9,7
Дубильні речовини (за таніном), мг у 100 г	165,3±3,3	823,5±17,3	162,4±3,2	840,2±16,9
Зольність, %	2,5±0,05	11,7±1,6	2,7±0,05	14,0±1,8
Протеїн, %	4,5±0,1	21,50±2,3	4,3±0,1	21,24±2,3
Загальний цукор, %	2,3±0,04	11,3±0,9	2,1±0,04	10,5±0,7
Пектин, %	0,8±0,01	4,5±0,1	1,2±0,02	6,6±0,1
Целюлоза, %	1,3±0,02	7,2±0,1	1,6±0,03	8,4±0,2
Органічні кислоти, %	0,32±0,01	1,6±0,03	0,31±0,01	1,5±0,04
Вологість, %	85,5±1,7	7,8±0,1	86,1 ±1,7	7,7±0,2

**Висновки.** Таким чином, 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 із біополімерами (целюлозою, білком, пектиновими речовинами та ін.). Паралельно відбувається

механодеструкція та руйнування біополімерів рослинної сировини – білків, целюлози (від 30 до 50%) до їх складових – вільних амінокислот та моноцукрів. Розмір молекул таких речовин також близько одного нанометра. Розроблені нанотехнології отримання наноструктурованих порошкоподібних добавок-барвників із хлорофілвмісних 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 технологію дрібнодисперсних хлорофілвмісних рослинних добавок-барвників та технологію нових плавлених сирів „Апетитний”, „Богатир”, а також смакових вітамінних приправ „Вітамінна”, „Смарагд”, „Фантазія” з їх використанням та додаванням фітодобавок із натуральних прянощів. Добавки використовували для надання новим продуктам оригінального смаку та аромату, кольору, 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 (НВП „Кріас-1” (м. Харків)). Проведено апробацію нової технології у виробничих умовах у НВФ «ФШАР», ЗАТ «ФІТОРІЯ», ДП „Імпульс”.

#### *Список літератури*

1. Погарская В. В. Научное обоснование технологий каротиноидных и хлорофиллсодержащих мелкодисперсных и гомогенных растительных добавок : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.13 / Погарская В. В. – Одесса, 2012. – 502 с.
2. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия : монография / Р. Ю. Павлюк [и др.] ; ХГАТОП, УГУПТ. – Х. ; К., 1997. – 291 с.
3. Новые технологии функциональных оздоровительных продуктов : монография / В. В. Погарская [и др.]. – Х. : ХДУХТ, 2007. – 262 с.
4. Коробець Н. В. Формування якості добавок із хлорофіловмісних овочів та продуктів харчування з їх використанням : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.15 / Н. В. Коробець. – Х., 2006. – 18 с.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© В.В. Погарська, Р.Ю. Павлюк, Н.В. Коробець, І.В. Ткаченко, 2013.