

и нового (глицерата калия) катализаторов. Рассчитан статистически равновесный триацилглицерольный состав использованного образца пальмового олеина на основе определенного жирнокислотного состава. Проведено сравнение триацилглицерольного состава исходного пальмового олеина, а также переэтерифицированного в присутствии метилата натрия и глицерата калия, с расчетным.

Ключевые слова: переэтерификация, катализатор, жирнокислотный состав, пальмовый олеин, триацилглицерольный состав, газожидкостная хроматография.

Ситник Наталья Сергеевна, молодший науковий співробітник, лабораторія досліджень хімії жирів олійно-жирових виробництв, Український науково-дослідний інститут олій та жирів Національної академії аграрних наук України, Харків, Україна, e-mail: natalya.sytnik.87@mail.ru.

Демидов Ігор Миколайович, доктор технічних наук, професор, завідувач лабораторії досліджень хімії жирів олійно-жирових виробництв, Український науково-дослідний інститут олій та жирів Національної академії аграрних наук України, Харків, Україна.

Куніца Катерина Вікторівна, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Сытник Наталья Сергеевна, младший научный сотрудник, лаборатория исследований химии жиров масло-жировых производств, Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров Национальной академии аграрных наук Украины, Харьков, Украина.

Демидов Игорь Николаевич, доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией исследований химии жиров масло-жировых производств, Украинский научно-исследовательский институт масел и жиров Национальной академии аграрных наук Украины, Харьков, Украина.

Кунцица Екатерина Викторовна, кандидат технических наук, научный сотрудник, кафедра технологии жиров и продуктов брожения, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина.

Sytnik Natalia, Ukrainian Research Institute of Oils and Fats, National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, e-mail: natalya.sytnik.87@mail.ru.

Demydov Igor, Ukrainian Research Institute of Oils and Fats, National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine.

Kunitsa Ekaterina, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine

УДК 577.114.4/5 : 54-386 : 664.022.094.3.097.8

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.56072

Гураль Л. С.

ОТРИМАННЯ АРАБІНОГАЛАКТАНОВМІСНИХ КОМПЛЕКСІВ ЗІ СПОЛУКАМИ-АНТИОКСИДАНТАМИ БЕТАНІНОМ І АНТОЦІАНАМИ

Встановлено умови комплексоутворення бетаніну і антоціанів з арабіногалактаном. Утворення комплексів доведено методами гель-хроматографії, УФ- та ІЧ-спектроскопії, дериватографії. У результаті комплексоутворення зростає рН- і термостабільність іммобілізованих біологічно активних сполук. Іммобілізація на арабіногалактані сприяє збереженню їхньої біологічної дії — антиоксидантної активності. Отримані комплекси є високоактивними фізіологічно-функціональними харчовими інгредієнтами.

Ключові слова: біополімери, полісахариди, арабіногалактан, гуміарабік, бетанін, антоціани, антиоксиданти, харчові інгредієнти.

1. Вступ

Харчування є одним із засобів активного і цілеспрямованого впливу на організм людини. Раціональне та збалансоване харчування забезпечує нормальний ріст і розвиток організму, покращує опірність до шкідливих впливів зовнішнього середовища, розвиває функціональні можливості, сприяє підвищенню розумової та фізичної працездатності і є запорукою активного довголіття [1].

Вуглеводи, головним чином рослинного походження, складають основну частину харчового раціону. Низькомолекулярні вуглеводи (моносахариди, дисахариди) і крохмаль належать до засвоюваних та є джерелами енергії для організму людини. Особлива роль у харчуванні належить малозасвоюваним та незасвоюваним вуглеводам. Майже не гідролізуються травними ферментами, не абсорбуються з кишечника в кров та ферментуються бактеріальною мікрофлорою ряд олігосахаридів (фрук-

тоолігосахариди, рафіноза, стахіоза, вербаскоза), високомолекулярні фруктами (инуліни), резистентний крохмаль та некрохмальні полісахариди (пектинові сполуки, геміцелюлози та целюлоза, альгінати, агар, карагени і фукоідан, хітин і хітозан тощо), що обумовлює їх належність до категорії харчових волокон [2, 3].

Некрохмальним полісахаридам притаманний широкий спектр фізіологічної дії. Завдяки високій водозв'язувальній здатності вони забезпечують почуття раннього насичення, підсилюють моторну функцію кишечника, зменшують абсорбцію екзогенної глюкози. Ці біополімери знижують у сироватці крові рівень холестерину, тригліцеридів і плазмового фібриногену — факторів ризику серцево-судинних захворювань. Вони здатні зв'язувати іони токсичних і отруйних металів, а також інші іонізовані молекули. Некрохмальні полісахариди сприяють нормалізації обмінних процесів, проявляють пребіотичну дію, антиоксидантні, протипроменеві та

імуномодулювальні властивості. Їм характерні анти-токсичні, бактерицидні, фунгіцидні, протівірусні ефекти. Такі біополімери застосовують як гепатопротектори, нефропротектори і протипухлинні засоби [3, 4].

Завдяки притаманним функціонально-технологічним властивостям некрохмальні полісахариди як харчові добавки включаються до рецептур широкої низки харчових систем у якості вологоутримувальних агентів, структуроутворювачів, імітаторів жиру, поліпшувачів смаку, регуляторів процесу синерезису, агентів, які подовжують терміни зберігання готової продукції [5, 6].

Сукупність фізіологічно-функціональних ефектів та технологічних властивостей некрохмальних полісахаридів разом з відсутністю токсичності, алергічної дії, біосумісністю з біологічними тканинами та біодеградуваністю обумовлює їхнє широке застосування як дієтичних добавок та функціональних інгредієнтів у складі продуктів харчування оздоровчого спрямування.

Вітаміни і вітаміноподібні сполуки є незамінними для організму людини речовинами, яким притаманна висока біологічна активність. Тісний зв'язок вітамінів з ферментами визначає їхню роль як біологічних каталізаторів всіх життєво важливих функцій організму. Серед таких біологічно активних речовин (БАР) важливе місце посідають сполуки з антиоксидантною активністю. Останні є лабільними сполуками до впливу зовнішніх факторів. Тому актуальними є дослідження у напрямку пошуку засобів збереження їхньої фізіологічно-функціональної дії [7], зокрема за рахунок застосування некрохмальних полісахаридів.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У ХХІ столітті важлива роль у покращенні стану здоров'я людини відводиться полісахаридам з особливими та унікальними властивостями. До таких природних біокоректорів належать арабіногалактан, який міститься в трав'янистих рослинах, деревині хвойних і листяних дерев, зернах кави та є складовою гуміарабіку (ексудат тропічних видів акації, який являє собою природний комплекс арабіногалактану до 70,0 % з мінорною білковою компонентою). У промислових масштабах арабіногалактан отримують переважно із деревини модрина *Larix* (містить до 35,0 % арабіногалактану), гуміарабік високої якості – з *Acacia Senegal* та *Acacia seyal* [8, 9].

За хімічною будовою арабіногалактан хвойних порід дерев, зокрема модрина, належить до гетерополісахаридів, а саме арабіно-3,6-галактанів, та характеризується високорозгалуженою структурою. Головний ланцюг його макромолекули побудований із залишків D-галактопіранози, сполучених між собою β -(1 \rightarrow 3)-глікозидними зв'язками. Кожен із β -D-галактопіранозних залишків має бічні відгалуження в положенні O-6, які представлені (1 \rightarrow 6)-зв'язаними залишками D-галактопіранози або L-арабінози в фуранозній та піранозній формах. Одиначними кінцевими ланками молекули арабіногалактану є залишки L-арабінофуранози та уронових кислот, представлених переважно D-піранозилглюкуроною кислотою [8]. У порівнянні з арабіногалактаном модрина арабіногалактану гуміарабіку властива більш складна молекулярна та просторова структура (полісахарид має більший ступінь розгалуження, складніша будова бічних ланцюгів з розширеним спектром

моносахаридних залишків – переважно L-арабінози, в меншій мірі – L-рамнози, D-глюкуронової кислоти, 4-O-метилглюкуронової кислоти (останні розташовані на периферії молекули) [9].

В залежності від виду модрина та тропічної акації, кліматичних умов їх зростання, умов вилучення і способів подальшого очищення препарати арабіногалактану та гуміарабіку можуть відрізнятися за молекулярною масою і моносахаридним складом [8, 9].

Фізіологічно-функціональні властивості вільного арабіногалактану та у складі гуміарабіку визначаються їхніми структурними особливостями і молекулярною масою. Імунологічна специфічність арабіногалактанів, як і більшості галактановмісних полісахаридів вищих рослин, обумовлена ступенем розгалуження галактанового кору та розташуванням бічних ланцюгів удовж головного ланцюга (в розгалуженій області локалізуються імунодетермінантні групи), а також будовою бічних ланцюгів із залишків L-арабінофуранози та конформацією макромолекули [10]. Високорозгалужена структура арабіногалактану з численними кінцевими галактозними і арабінозними ланками обумовлює його використання як адресного носія для доставки біологічно активних речовин (ферментів, нуклеїнових кислот, вітамінів, гормонів тощо) та забезпечує підвищення їхньої біодоступності [8, 11]. Наприклад, в результаті комплексоутворення з арабіногалактаном каротиноїди набувають здатності розчинятися у воді [12]. У складі комплексів з цим полісахаридом підсилюється фізіологічна дія деяких аміновмісних бактерицидних препаратів [8]. Арабіногалактан в якості наностабілізуювальної матриці застосовують при створенні нанокомпозитів із солями та з оксидами металів [8]. Важливою властивістю арабіногалактанів є мембранотропність: після проникнення через кишковий бар'єр біополімер здатний зв'язуватися з макромолекулами клітинної мембрани, стабілізувати її конформаційну активність та нормалізувати транспортні функції [8, 13]. Арабіногалактан і гуміарабік, будучи розчинними харчовими волокнами, є ефективними пребіотиками. Ці біополімери проявляють також гастропротекторну, антиоксидантну, антимікробну, протизапальну, антимуутагенну, протипухлинну, антисептичну, пом'якшувальну та заспокійливу дію щодо слизових оболонок людського організму, нормалізують ліпідний обмін. Арабіногалактан стимулює розмноження клітин селезінки і кісного мозку. Він коректує реологічні та мікрореологічні властивості крові. Його рекомендують при лікуванні анемії, нейропенії та тромбоцитопенії [8].

Як безпечні харчові добавки арабіногалактан (Е 409) та гуміарабік (Е 414) дозволені для використання в більшості країн світу. Вони добре розчиняються у воді без набуття стороннього аромату та смаку. У водних розчинах макромолекула біополімерів існує у сферичній формі, що обумовлює низьку в'язкість їхніх високонцентрованих розчинів (концентрація до 40 %). Обидва біополімери проявляють гідролітичну стійкість у кислому середовищі та при тривалому нагріванні за температури 100 °С. Їх використовують як емульгатори, текстуратори, плівкоутворювачі, стабілізатори кольору пігментів, сполучні та глазурувальні компоненти, вологоутримувальні агенти і антикристалізатори цукру [5, 6, 8, 9].

Комплексоутворення з такими водорозчинними біополімерами дозволяє регулювати властивості іммобілі-

зованих в них біологічно активних компонентів: покращувати розчинність, підвищувати стабільність, сприяти збереженню їхньої активності, забезпечувати пролонгацію дії та підвищення біодоступності включених сполук. У зв'язку з цим, актуально використання арабіногалактановмісних препаратів для іммобілізації лабільних сполук з антиоксидантною активністю, зокрема речовин фенольної природи (антоціанів) та беталаїнів (бетанін) [14].

До високоефективних біокоректорів фізіологічних функцій організму людини належать вітаміноподібні сполуки з антиоксидантною та Р-вітамінною активностями [7]. До групи вітаміну Р, які знижують проникність та ламкість стінок кровоносних капілярів, відносяться речовини-антиоксиданти фенольної природи. Серед них особливе місце посідають антоціани винограду червоних сортів [7, 15]. Схожою фізіологічною дією володіє бетанін червоного столового буряка [16]. Антоціанам та бетаніну також притаманна онкопротекторна, антибактеріальна, антимутагенна, гіпоглікемічна і гіполіпідемічна активності. Антоціани і бетанін застосовуються при виготовленні харчових продуктів як безпечні натуральні барвники [7, 15, 16].

Антоціани та бетанін належать до категорії гетероциклічних глікозидів: їхніми основними структурними елементами є фенольне та заміщене фенольне кільце, оксигеновмісні (антоціани) і нітрогеновмісні (бетанін) гетероциклічні сполуки та вуглеводна частина. Така хімічна природа антоціанів та бетаніну обумовлює їхню лабільність. Вони зазнають структурних деформацій (гідролітична деструкція, декарбоксілювання, ізомеризація, окиснення та дегідрогенізація) під дією підвищених температур, зміни рН середовища, опромінювання, ферментів поліфенолоксидаз, у присутності кисню повітря, іонів металів та, як наслідок, втрачають свою біологічну активність (максимальну антиоксидантну дію проявляють за нейтральних значень рН), що в результаті обмежує їхнє застосування як фізіологічно-функціональних інгредієнтів у складі харчових систем [7, 15, 16].

Антоціани і бетанін зазвичай стабілізують із застосуванням аскорбінової і лимонної кислот, поліфенольних сполук. Стабілізовані таким чином ці біологічно активні речовини є стійкими за температури не вищої ніж 70 °С [17]. У зв'язку з цим, актуальними є дослідження у напрямку створення високостабільних препаратів антоціанів та бетаніну з максимально можливим збереженням їхньої біологічної активності за рахунок комплексоутворення з арабіногалактаном.

3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єкт дослідження — комплексоутворення бетаніну і антоціанів з арабіногалактаном.

Метою роботи було дослідження умов комплексоутворення арабіногалактану та арабіногалактановмісного гуміарабіку з бетаніном червоного столового буряка і антоціанами червоних сортів винограду та характеристика отриманих фізіологічно-функціональних інгредієнтів.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

— встановити раціональні умови, за яких формуються комплекси арабіногалактанових матриць з бетаніном і антоціанами;

— надати фізико-хімічну характеристику іммобілізованих на біополімерних носіях бетаніну і антоціанів, здійснити оцінку їхньої рН- та термостабільності у складі комплексів та дослідити антиоксидантні властивості отриманих продуктів.

4. Матеріали та методи досліджень комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном і антоціанами та їхня характеристика у складі комплексів

4.1. Досліджувані матеріали та обладнання, що використовувались в експерименті. Як матрицю для іммобілізації бетаніну у дослідженнях використовували арабіногалактан відходів переробки сосни (тирси) *Pinus silvestris* Волинської обл. України, отриманий біотехнологічним способом із застосування ферментного препарату геловіридин (*T. viride*) Г20х. Вихід цільового полісахариду становив 2,5 % від маси сухої сировини [18]. Для іммобілізації антоціанів застосовували комерційний препарат гуміарабіку «Fibregum В» (виробник «Colloide Natures International», Франція). На біополімерних носіях здійснювали комплексоутворення порошкоподібних препаратів — бетаніну (фірма «Sigma-Aldrich», США) та антоціанів «Еноціанін» шкірки винограду *Vitis Vinifera* (виробник «Rudolf Keller», Італія).

Для проведення гель-хроматографії використовували Sephadex S-75 і S-100 Superfine (компанія «Pharmacia», Україна). Колонки для гель-хроматографії градуювали за допомогою наборів-маркерів декстранів компанії Pharmacia.

Комплекс бетаніну з арабіногалактаном у вигляді осаду відокремлювали від надосадової рідини з використанням центрифуги ОПН-12. Розчини взаємодіючих компонентів антоціанів та гуміарабіку концентрували за допомогою ротаційного вакуумного випарника. Кількісний вміст бетаніну і антоціанів у розчинах (вільних та зв'язаних у комплексі) визначали за величиною оптичної густини на фотометрі КФК-3. Структурні особливості досліджуваних препаратів встановлювали за УФ-спектрами (спектрофотометр СФ-26) та ІЧ-спектрами (спектрофотометр Spekord-75 IR). Термічну стабільність зразків визначали на дериватографі системи Паулік-Ерден Q-1500 D.

4.2. Методика дослідження умов комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном і антоціанами та характеристика отриманих комплексів. Комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном, гуміарабіку з антоціанами здійснювали суміщенням їхніх 0,05–2,50 %-х водних розчинів при об'ємних співвідношеннях 1 : 1, 1 : 2, 2 : 1. Реакційну суміш витримували паралельно за температури навколишнього середовища 18–22 °С та при 40–45 °С протягом 25 хв. Продукти взаємодії бетаніну і арабіногалактану осаджували етанолом, осад відокремлювали від надосадової рідини центрифугуванням протягом 15 хв зі швидкістю обертання ротора 6000 об/хв. Масову частку бетаніну визначали спектрофотометрично при довжині хвилі $\lambda = 537$ нм: вільного бетаніну — в надосадовій рідині, зв'язаного бетаніну — в осаді [16]. Продукти взаємодії антоціанів з гуміарабіком концентрували під вакуумом у ротаційному випарнику до вмісту сухих речовин 40,0 %. Отримані продукти (осад бетанін-арабіногалактан та концентрат антоціани-гуміарабік) ліофільно висувували.

Комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном і гуміарабіку з антоціанами доводили методами гель-хроматографії, УФ- та ІЧ-спектроскопії, дериватографії. Методом гель-хроматографії визначали середню молекулярну масу комплексів: на колонці (24 × 60 мм) з Sephadex S-75 Superfine — комплексу бетанін-арабіногалактан; на колонці Sephadex S-150 Superfine (17 × 48 мм) — комплексу антоціани-гуміарабік; як розчинник використовували 1,0 М NaCl [19]. Хроматографічні колонки з сорбентами калібрували стандартними маркерами-декстранами. В елюатах (по 2 см³) спектрофотометрично визначали кількісний вміст бетаніну при довжині хвилі $\lambda = 537$ нм [16], антоціанів — при $\lambda = 530$ нм [15] та вуглеводної складової (арабіногалактану) антроновим методом — при $\lambda = 670$ нм [20]. УФ-спектри 0,1 %-х водних розчинів отриманих комплексів отримували в інтервалі від 250 до 560 нм на спектрофотометрі СФ-26 [21]. Реєстрацію ІЧ-спектрів обох препаратів у таблетках із КВг здійснювали на спектрофотометрі Spekord-75 IR у діапазоні частот 4000–400 см⁻¹ [22]. Природу хімічних зв'язків у комплексах визначали методом диференційної ІЧ-спектроскопії [22]. Термічну стабільність комплексів оцінювали методом дериватографії в інтервалі температур 20–900 °С [23].

pH-стабільність бетаніну і антоціанів у складі комплексів досліджували шляхом визначення їхнього вмісту в розчинах із різними значеннями pH (1,0–9,0) після інкубації за температури 18–22 °С протягом 10 хв. Термостабільність іммобілізованих БАР встановлювали протягом 30 хв за температури 100 °С, визначаючи їхній кількісний вміст у розчинах.

Антиоксидантну активність отриманих комплексів визначали модифікованим тіоціанатним методом з неспецифічним субстратом окиснення — спиртовим розчином соняшникової олії [24]. Як зразок порівняння використовували водорозчинний класичний антиоксидант — аскорбінову кислоту. Масова частка досліджуваних препаратів у реакційній суміші складала 0,7 %.

5. Результати досліджень умов комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном і антоціанами та їхня характеристика у складі комплексів

Для стабілізації бетаніну і антоціанів використовували арабіногалактан, отриманий біотехнологічним способом з вітчизняної сировини — відходів переробки сосни *Pinus silvestris*, та комерційний препарат гуміарабіку «Fibregum В». Їхню характеристику за результатами попередніх досліджень [18, 25] наведено в табл. 1.

Такі біополімерні препарати характеризуються високим вмістом легкогідролізованих полісахаридів, представлених високорозгалуженим арабіногалактаном (у його складі домінують залишки галактози і арабінози, значно менше міститься залишків уронових кислот і рамнози, характерної для полісахаридної компоненти гуміарабіку).

Комплексоутворення здійснювали суміщенням водних розчинів бетаніну, антоціанів та біополімерів, варіюючи їхню концентрації у розчинах та об'ємні співвідношення розчинів. Процес комплексоутворення вели за температури навколишнього середовища 18–22 °С та при 40–45 °С протягом 25 хв.

Таблиця 1

Характеристика арабіногалактану та гуміарабіку

Показник	Арабіногалактан сосни <i>Pinus silvestris</i>	Препарат гуміарабіку «Fibregum В»
Легкогідролізовані полісахариди, %	97,80	65,40
Моносахаридний склад легкогідролізованих полісахаридів, моль:		
галактоза	3,00	2,40
арабіноза	1,00	2,10
уронови кислоти	0,06	0,77
рамноза	—	0,62
Азот, %	0,35	0,54
Білок (N × 6,25), %	2,20	3,40
Фенольні сполуки, %	0,21	—
Зола, %	0,80	4,70
Середня молекулярна маса, кДа	60–65	>> 100

Результати досліджень щодо впливу концентрацій арабіногалактану і бетаніну у вихідних розчинах, об'ємних співвідношень розчинів взаємодіючих компонентів на зв'язування бетаніну з арабіногалактаном за температури 18–22 °С, при pH розчинів 6,8 наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Ступінь зв'язування бетаніну з арабіногалактаном

Масова частка арабіногалактану в розчині, %	Масова частка бетаніну в розчині, %	Ступінь зв'язування бетаніну (осад), % за об'ємних співвідношень розчинів арабіногалактан : бетанін		
		2 : 1	1 : 1	1 : 2
0,05	0,05	67,2	70,0	69,7
	0,10	80,7	92,8	91,6
	0,25	79,2	92,1	90,3
0,10	0,05	70,7	78,6	77,4
	0,10	89,2	93,4	93,1
	0,25	87,5	89,4	89,2
0,25	0,05	83,5	85,2	84,3
	0,10	82,7	85,4	84,9
	0,25	81,5	87,2	86,1

За умов співосаження етанолом комплексів арабіногалактану з бетаніном з 0,1 %-х водних розчинів обох складових, об'ємних співвідношеннях відповідних розчинів 1 : 1–1 : 2 з pH = 6,8, температури процесу 18–22 °С досягається максимальне зв'язування бетаніну арабіногалактаном — 93,1–93,4 %.

Встановлювали тривалість процесу комплексоутворення бетаніну з арабіногалактаном. З'ясовано, що максимальне зв'язування бетаніну з арабіногалактаном відбувається протягом 15 хв (рис. 1).

Утворення комплексу бетаніну з арабіногалактаном за встановлених умов доведено методом гель-хроматографії (рис. 2). На вихідних кривих гель-хроматографії отриманого продукту має місце співпадіння піків арабіногалактанової складової та бетаніну.

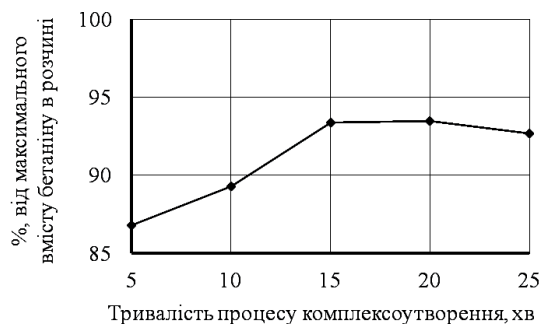


Рис. 1. Вплив часу на комплексоутворення бетаніну з арабіногалактаном

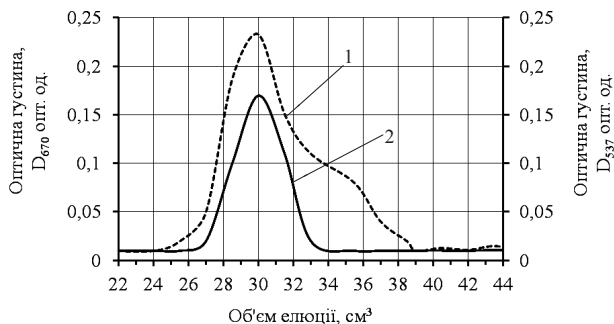


Рис. 2. Вихідні криві гель-хроматографії комплексу бетаніну з арабіногалактаном при об'ємних співвідношеннях 1 : 1 0,1 %-х водних розчинів бетаніну і арабіногалактану за температури 18–22 °С на Sephadex S-75 Superfine: 1 — полісахаридна компонента (арабіногалактан); 2 — бетанін

Результати гель-хроматографічних досліджень комплексоутворення антоціанів з гуміарабіком (0,1 %-ні розчини, об'ємні співвідношення розчинів 1 : 1, температура 18–22 °С і 40–45 °С, тривалість 15 хв) представлені на рис. 3, а, б.

Методом дериватографії встановлювали хімічні перетворення досліджуваних зразків (руйнування хімічних зв'язків у препаратах) в результаті їхньої термодеструкції за показниками зміни маси залежно від температури середовища, інтенсивності зміни маси та теплових екзо- або ендоефектів. Експериментальні диференційні термогравіметричні криві комплексів бетанін-арабіногалактан та антоціани-гуміарабік на відміну від окремих їхніх складових характеризуються наявністю ділянки інтенсивної втрати маси у інтервалі температур 50–150 °С (для комплексу бетанін-арабіногалактан вона становить $\Delta m = 5,0$ % від наважки, для комплексу антоціани-гуміарабік — $\Delta m = 3,0$ % від наважки) з максимальною швидкістю втрати маси при температурі 100–105 °С. За температури 370 °С у комплексах втрати маси збільшуються в 3–4 рази. Для обох комплексів характерна наявність трьох екзотермічних ефектів різної величини при температурах 345 °С, 400 °С та 500 °С.

Використання методів УФ- та ІЧ-спектроскопії також дає змогу встановити утворення комплексів та визначити природу хімічних зв'язків між взаємодіючими компонентами. На УФ-кривих комплексів бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік спостерігається незначний батохромний зсув характерних для вільних бетаніну (537 нм) та антоціанів (520–530 нм) максимумів у низькочастотну область, а також на відміну від спектральних кривих їхніх окремих складових присутні чіткі піки з максимумом при 275–280 нм. У порівнянні з ІЧ-спектрами вихідних сполук, у спектрах отрима-

них комплексів відбувається зміщення характерної для карбонільних груп смуги поглинання у низькочастотну область, а смуги поглинання ОН-груп — у високочастотну область, а також зниження інтенсивності поглинання при 3600–3400 cm^{-1} , 1748 cm^{-1} , 705–970 cm^{-1} .

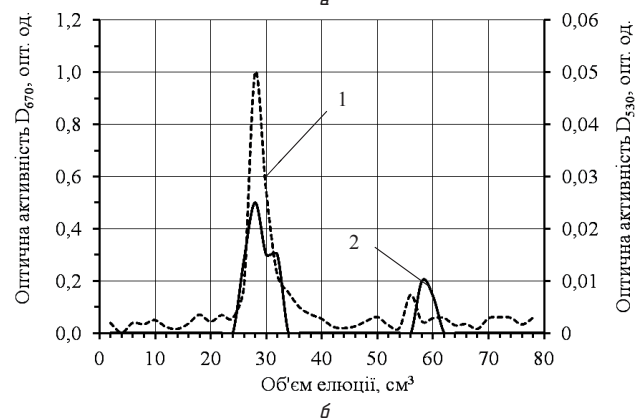
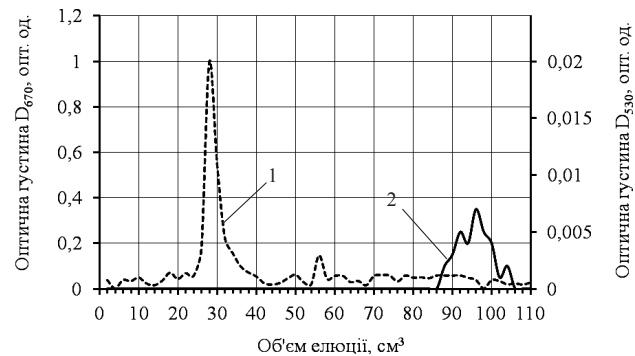


Рис. 3. Вихідні криві гель-хроматографії продуктів суміщення 1,0 %-х водних розчинів гуміарабіку з антоціанами при об'ємних співвідношеннях 1 : 1 на Sephadex S-150 Superfine: 1 — полісахаридна компонента гуміарабіку (арабіногалактан); 2 — антоціани червоного винограду; а — за температури 18–22 °С; б — за температури 40–45 °С

Надано порівняльну характеристику рН- і термостабільності бетаніну і антоціанів у складі комплексів та у вільному стані. Результати досліджень щодо впливу величини рН (температура 18–22 °С, тривалість 10 хв) та температури 100 °С (тривалість 30 хв) на вільні та іммобілізовані БАР наведені на рис. 4 і 5.

Результати проведених експериментів свідчать, що в результаті комплексоутворення у порівнянні з вільними інтервал рН-стабільності зв'язаних пігментів розширюється: для бетаніну — до значень 3,0–7,0, для антоціанів — до значень 3,5–6,5. Іммобілізація пігментів на біополімерних матрицях сприяє підвищенню їхньої стійкості за температури 100 °С: бетаніну — на 78,6 %, антоціанів — на 10,3 %.

Антиоксидантну активність комплексів бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік досліджували у порівнянні з широкозастосовуваним водорозчинним антиоксидантом — аскорбіновою кислотою. Паралельно визначали антиоксидантну активність вихідних БАР. Встановлено, що комплексоутворення бетаніну і антоціанів з арабіногалактановмісними препаратами сприяє збереженню їхньої біологічної дії та підвищує здатність щодо інгібування вільнорадикальних реакцій у порівнянні з вихідними сполуками: бетаніну — на 15,2 %, антоціанів — на 11,0 %. За антиоксидантною активністю досліджувані комплекси не поступаються такій аскорбінової кислоти.

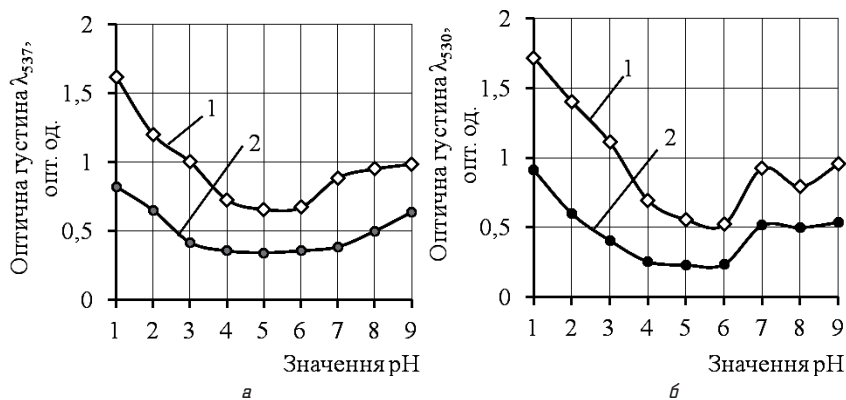


Рис. 4. Вплив величини рН на стабільність БАР: 1 — вільних; 2 — у складі комплексів; а — бетаніну; б — антоціанів

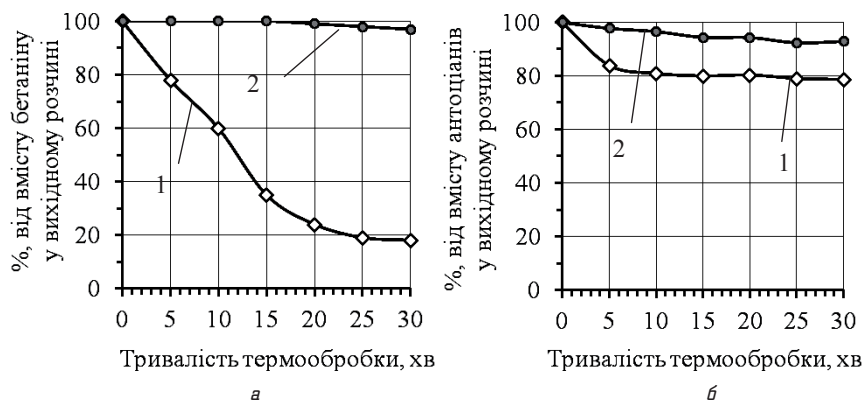


Рис. 5. Вплив температури 100 °С на стабільність БАР: 1 — вільних; 2 — у складі комплексів; а — бетаніну; б — антоціанів

6. Обговорення результатів комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном і антоціанами та характеристика отриманих комплексів

В результаті співсадження етанолом бетаніну з арабіногалактаном утворюється осад — комплекс бетанін-арабіногалактан. Про утворення саме комплексу свідчить відсутність бетаніну у водно-спиртовій фазі, який в індивідуальному стані є водо- та спирторозчинним. З'ясовано, що арабіногалактан протягом 15 хв за температури навколишнього середовища (рис. 1) зв'язує 93,4 % бетаніну при взаємодії обох компонентів у 0,1 %-х розчинах, об'ємних співвідношеннях відповідних розчинів 1 : 1 (табл. 1). Додатковим підтвердженням утворення стабільного комплексу бетанін-арабіногалактан за цих умов є повне співпадіння піків низькомолекулярної (середня молекулярна маса бетаніну 0,5 кДа) і високомолекулярної складових (середня молекулярна маса арабіногалактану 60–65 кДа). В результаті комплексоутворення арабіногалактану з бетаніном середня молекулярна маса отриманого продукту відповідає такій полісахариду (рис. 2). Комплекс антоціани-гуміарабік формується, на відміну від комплексу бетанін-арабіногалактан, при нагріванні за температури 40–45 °С 0,1 %-х розчинів вихідних сполук при об'ємних співвідношеннях розчинів 1 : 1 (рис. 3). Про це свідчать, як і у випадку формування комплексу бетаніну з арабіногалактаном, результати гель-хроматографічних досліджень — на вихідних кривих піки антоціанів співпадають з піками

полісахаридної компоненти гумі-арабіку (рис. 3, б). За цих умов досягається 92,1 % зв'язування антоціанів біополімером.

Результати дериватографії обох комплексів (бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік) свідчать: при температурі до 100 °С відбувається зменшення маси зразків за рахунок видалення з них вільної вологи, що супроводжується ендотермічним ефектом. У цій же області температур на відміну від вихідних речовин у продуктах їхньої взаємодії спостерігається додатковий екзо-ефект, що обумовлено руйнуваннями слабких зв'язків між сполученими компонентами в комплексі. При подальшому підвищенні температури до 495–505 °С втрата маси зразків відбувається за рахунок деструкції біополімерної складової (екзотермічний ефект), що повністю узгоджується з відповідними експериментальними даними термогравіметричного аналізу арабіногалактану і гуміарабіку. Отже, за допомогою термогравіметричного методу доведено, що комплексоутворення бетаніну і антоціанів з арабіногалактановмісними препаратами реалізується за рахунок нековалентних взаємодій.

Природу зв'язків в комплексах бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік встановлено методом ІЧ-спектроскопії. Диференційні ІЧ-спектри комплексів відносно їхніх окремих компонентів характеризуються зниженням інтенсивності широкої смуги поглинання при 3600–3400 см⁻¹ (відповідає гідроксильним групам), а також 1748 см⁻¹, 705–970 см⁻¹, характерних для карбонільних груп і піранозних циклів полісахаридів. У порівнянні з ІЧ-спектрами вихідних сполук, у спектрах досліджуваних комплексів відбувається зміщення поглинання ОН-груп у високочастотну область. Очевидно, що саме система водневих зв'язків забезпечує зв'язування у комплексі бетаніну і антоціанів з біополімерними матрицями. Непрямим свідченням утворення комплексів у результаті взаємодії бетаніну з арабіногалактаном і антоціанів з гуміарабіком є зміна характеру УФ-спектрів на відміну від вихідних компонентів: на кривих з'являється чіткий пік з максимумом при 275–280 нм та спостерігається незначний батохромний зсув характерних для вільних бетаніну та антоціанів максимумів у низькочастотну область.

Встановлено, що в результаті комплексоутворення з арабіногалактановмісними препаратами бетанін і антоціани набувають рН- і термостабільності на відміну від вільних бетаніну і антоціанів, які чутливі до зміни рН середовища і зазнають змін при тривалій високотермічній обробці (рис. 4 і 5). З'ясовано, що бетанін характеризується найбільшою стійкістю при рН 4,0–5,5 (рис. 4, а), в той час як діапазон рН-стабільності іммобілізованого бетаніну розширюється до значень 3,0–7,0. Зв'язані антоціани стійкі в інтервалі рН 3,5–6,5 (рис. 4, б) на відміну від вільних антоціанів

нів (5,5–6,0). Імобілізація бетаніну і антоціанів на біополімерних матрицях також сприяє підвищенню їхньої стійкості за температури 100 °С. На відміну від вільного бетаніну, який протягом 10 хв втрачає свою стійкість, зв'язаний у складі комплексу зберігається протягом 30 хв (рис. 5, а). Вільні антоціани вже протягом 5 хв термічної обробки зазнавали змін, в той час як термостабільність зв'язаних майже на 10,3 % була вищою протягом 30 хв (рис. 5, б).

В результаті іммобілізації бетанін і антоціани зберігають свою антиоксидантну активність у порівнянні з вільними БАР. Комплекси бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік не поступаються високоактивному водорозчинному антиоксиданту — аскорбіновій кислоті — за здатністю інгібувати вільнорадикальні реакції: антиоксидантна активність комплексу бетанін-арабіногалактан близька до такої аскорбінової кислоти, комплекс антоціани-гуміарабік — ефективніший за аскорбінову кислоту на 5,4 %.

Отже, в результаті проведених досліджень встановлені умови утворення комплексів бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік. Доведено, що отримані продукти є саме комплексами та визначено природу хімічних зв'язків між взаємодіючими компонентами. В умовах *in vitro* встановлено, що застосування біополімерів забезпечує рН- і термостабільність іммобілізованих на них БАР та сприяє збереженню їхньої антиоксидантної активності. Однак, реалізований комплекс досліджень не є доказовим щодо стійкості включених у комплекс сполук-антиоксидантів в умовах шлунково-кишкового тракту людини, де протікають складні біохімічні процеси. Окрім того, не з'ясовано як змінюється в процесі комплексоутворення хімічна структура молекули арабіногалактану, зокрема його бічних та кінцевих фрагментів, відповідальних за імуномодулювальні властивості, мембранотропність і адресність доставки.

У зв'язку з цим, у подальшому доцільно проведення додаткових досліджень щодо розв'язання невирішених питань. Важливим є медико-біологічні дослідження арабіногалактановмісних комплексів з антиоксидантною дією у напрямку доказової корекції патологічних процесів при окиснювальному стресі, оцінка фізіологічних впливів полісахаридної складової комплексів на стан біологічного об'єкту та вставлення добової терапевтичної дози цих продуктів. Необхідні також дослідження показників якості отриманих комплексів у процесі їхнього зберігання.

Перспективним напрямом використання комплексів бетанін-арабіногалактан і антоціани-гуміарабік є застосування їх як поліфункціональних дієтичних добавок, які суміщають харчові волокна з притаманними їм фізіологічно-функціональними властивостями та БАР, що володіють антиоксидантною дією, а також як термічно стабільних фізіологічно-функціональних інгредієнтів у складі широкої низки харчових систем, зокрема при створенні безалкогольних оздоровчих напоїв.

7. Висновки

У результаті проведених досліджень встановлено:

1. Комплексоутворення арабіногалактану сосни *Pinus silvestris* та арабіногалактановмісного комерційного препарату гуміарабіку «Fibregum В» з бетаніном і антоціанами реалізується за рахунок суміщення їхніх 0,1 %-х

водних розчинів, об'ємних співвідношеннях розчинів 1 : 1, за температури 18–22 °С (комплексу бетанін-арабіногалактан) і 40–45 °С (комплексу антоціани-гуміарабік). Зв'язування у комплексах бетаніну і антоціанів з біополімерними матрицями забезпечується системою водневих зв'язків.

2. Комплексоутворення лабільних біологічно активних речовин з арабіногалактановими біополімерами забезпечує їхню рН- і термостабільність, сприяє збереженню нативних властивостей та біологічної дії.

Отже, доцільно застосування арабіногалактановмісних препаратів для іммобілізації бетаніну червоного столового буряка та антоціанів червоних сортів винограду — сполук-антиоксидантів з Р-вітамінною активністю. Перспективно використання отриманих комплексів у якості високоактивних харчових інгредієнтів із прогнозованою пролонгацією дії іммобілізованих сполук-антиоксидантів та підвищенню їхньої біодоступності. Поєднання у складі комплексів двох фізіологічно-функціональних компонентів дозволяє розглядати їх як поліфункціональні інгредієнти, що дозволить розширити арсенал дієтичних добавок нового покоління.

Література

1. El Sohaïmy, S. A. Functional foods and nutraceuticals-modern approach to Food Science [Text] / S. A. El Sohaïmy // World Applied Sciences Journal. — 2012. — Vol. 5, № 20. — P. 691–708.
2. Скурихин, И. М. Все о пище с точки зрения химика [Текст]: монографія / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев. — М.: Высшая школа, 1991. — 288 с.
3. Хитимченко, Ю. С. Фармакология некрахмальных полисахаридов [Текст] / Ю. С. Хитимченко, И. М. Ермак, А. Е. Бедняк и др. // Вестник ДВО РАН. — 2005. — № 1. — С. 72–82.
4. Черненко, В. В. Метаболические эффекты пищевых волокон [Текст] / В. В. Черненко // Сучасна гастроентерологія. — 2005. — Вип. 21, № 1. — С. 59–64.
5. Филлипс, Г. О. Справочник по гидроколлоидам [Текст]: пер. с англ. / Г. О. Филлипс, П. А. Вильяме. — СПб.: ГИОРД, 2006. — 536 с.
6. Stephen, A. M. Food polysaccharides and their applications [Text] / A. M. Stephen, G. O. Phillips. — CRC Press, 2006. — 752 p.
7. Тырсин, Ю. А. Витамины и витаминоподобные вещества [Текст] / Ю. А. Тырсин, А. А. Кралевец, А. С. Чижик. — М.: ДеЛи плюс, 2012. — 202 с.
8. Медведева, Е. Н. Арабиногалактан лиственницы — свойства и перспективы использования (обзор) [Текст] / Е. Н. Медведева, В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова // Химия растительного сырья. — 2003. — № 1. — С. 27–37.
9. Kennedy, J. F. Royal Society of Chemistry [Text] / J. F. Kennedy, G. O. Phillips, P. A. Williams. — Hardback, 2011. — 372 p.
10. Медведева, Е. Н. Арабиногалактан — уникальный продукт из древесины лиственницы [Текст] / Е. Н. Медведева, В. А. Бабкин, Л. А. Остроухова // Хвойные бореальной зоны. — 2003. — № 1. — С. 100–108.
11. Комплекс бромелайну з арабіногалактаном, який має антитромбну активність [Текст]: патент України № 83596, МПК А61К31/00 / Черно Н. К., Гураль Л. С., Ломака О. В.; власник Одеська національна академія харчових технологій. — № у 2012 02030; заявл. 22.09.12; опубл. 25.09.13, Бюл. № 18. — 4 с.
12. Polyakov, N. E. Water Soluble Complexes of Carotenoids with Arabinogalactan [Text] / N. E. Polyakov, T. V. Leshina, E. S. Metelva, A. V. Dushkin, T. A. Konovalova, L. D. Kispert // The Journal of Physical Chemistry B. — 2009. — Vol. 113, № 1. — P. 275–282. doi:10.1021/jp805531q
13. Вислобоков, А. И. Влияние арабиногалактана и пектина из каллуса смолевки обыкновенной *Silene vulgaris* на калиевые каналы нейрональной мембраны [Текст] / А. И. Вислобоков, В. И. Прошева, Е. А. Гюнтер, К. Н. Мельников // Альманах клинической медицины. — 2008. — Т. 17, Ч. 2. — С. 41–43.

14. Dehbi, F. Effect of phenolic compounds and betalain pigments on the antioxidant capacity of Moroccan prickly pear juices [Text] / F. Dehbi, A. Hasib, M. Bouaziz, A. Ouattmane // *Nature & Technology*. — 2013. — № 9. — P. 2–7.
15. Шестерин, В. И. Изучение состава антоцианов винограда [Текст] / В. И. Шестерин, В. П. Севодин // *Химия растительного сырья*. — 2013. — № 3. — С. 177–180.
16. Attia. Characterization of red pigments extracted from red beet (*Beta Vulgaris*, L.) and its potential uses as antioxidant and natural food colorant [Text] / Attia, Y. Gamila, M. E. M. Moussa, E. R. Sheashea // *Egypt. J. Agric. Res.* — 2013. — Vol. 91, № 3. — P. 1095–1110.
17. Токтосунова, Б. Изучение влияния физико-химических факторов на стабилизированные природные красители [Текст] / Б. Токтосунова, А. Султанкулова // *Вестник КРСУ*. — 2011. — Т. 11, № 11. — С. 126–129.
18. Черно, Н. К. Біотехнологічний спосіб вилучення арабіногалактану із деревини [Текст] / Н. К. Черно, Л. С. Гураль, О. В. Ломака // *Наукові праці ОНАХТ*. — 2012. — Вип. 42, Т. 2. — С. 157–161.
19. Striegel, A. Modern size-exclusion liquid chromatography: practice of gel permeation and gel filtration chromatography [Text] / A. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly. — Ed. 2. — NJ: John Wiley & Sons, 2009. — 494 p.
20. Chung, C. Polysaccharide synthesis in growing yeast [Text] / C. Chung, W. Nickerson // *J. Biol. Chem.* — 1954. — Vol. 208, № 1. — P. 395–407.
21. Clark, B. J. UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation and data handling [Text] / B. J. Clark, T. Frost, M. A. Russell. — Springer Science & Business Media, 1993. — 146 p.
22. Stuart, B. H. Infrared spectroscopy: fundamentals and applications [Text] / B. H. Stuart. — John Wiley & Sons, Ltd, 2004. — 244 p. doi:10.1002/0470011149
23. Bothara, S. B. Thermal studies on natural polysaccharide [Text] / S. B. Bothara, S. Singh // *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*. — 2012. — Vol. 2, № 2. — P. S1031–S1035. doi:10.1016/s2221-1691(12)60356-6
24. Fu, H.-Y. Antioxidant and free radical scavenging activities of edible mushrooms [Text] / H.-Y. Fu, D.-E. Shieh, C.-T. Ho // *Journal of Food Lipids*. — 2002. — Vol. 9, № 1. — P. 35–46. doi:10.1111/j.1745-4522.2002.tb00206.x
25. Гураль, Л. С. Препарат гуміарабіку «Fibregum В» як перспективний фізіологічно-функціональний харчовий інгредієнт [Текст] / Л. С. Гураль // *Наукові праці ОНАХТ*. — 2015. — Вип. 48. — С. 78–84.

ПОЛУЧЕНИЕ АРАБИНОГАЛАКТАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ С ВЕЩЕСТВАМИ-АНТИОКСИДАНТАМИ БЕТАНИНОМ И АНТОЦИАНАМИ

Установлены условия комплексообразования бетанина и антоцианов с арабиногалактаном. Образование комплексов доказано методами гель-хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии, дериватогрaфии. В результате комплексообразования возрастает рН- и термостабильность иммобилизованных биологически активных соединений. Иммобилизация на арабиногалактане способствует сохранению их биологического действия — антиоксидантной активности. Полученные комплексы являются высокоактивными физиологически-функциональными пищевыми ингредиентами.

Ключевые слова: биополимеры, полисахариды, арабиногалактан, гуммиарабик, бетанин, антоцианы, антиоксиданты, пищевые ингредиенты.

Гураль Лариса Сергіївна, кандидат технічних наук, кафедра харчової хімії, Одеська національна академія харчових технологій, Україна, e-mail: loris_shum@ukr.net, onaft_foodchem@mail.ru.

Гураль Лариса Сергеевна, кандидат технических наук, кафедра пищевой химии, Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина.

Gural Larisa, Odessa National Academy of Food Technologies, Ukraine, e-mail: loris_shum@ukr.net, onaft_foodchem@mail.ru

УДК 602.2:635.64.004.12

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.56094

Одарченко Д. М.,
Сподар К. В.,
Одарченко М. С.

УДОСКОНАЛЕННЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ СВІЖИХ ТОМАТНИХ ОВОЧІВ ТА ФОРМУВАННЯ СПОЖИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТІВ ЇХ ПЕРЕРОБКИ

Розроблено та науково обґрунтовано прийоми та параметри нового способу підготовки проб рослинної сировини до товарознавчого аналізу, основними особливостями якого є отримання оборотної рідкої фази. Досліджено відмінності в електрофізичних, кріоскопічних, термодинамічних та оптичних властивостях рідких фаз із томатів та перецю солодкого різних умов вирощування. Вивчено споживні властивості отриманих овочевих рідких та твердих фаз та запропоновано шляхи подальшого їх використання.

Ключові слова: тоματοовочі, товарознавча оцінка, пробопідготовка, рідка та тверда фаза, споживні властивості.

1. Вступ

Томат та перець солодкий — найбільш розповсюджені овочеві культури, які споживаються щорічно у свіжому

та переробленому вигляді та користуються незмінним попитом у населення всіх вікових груп та рівнів доходів. Харчові продукти на основі свіжих томатних овочів мають високі споживні та функціонально-технологічні