



KAPITEL 1 / CHAPTER 1¹

CAROTINOIDS OF FRUITS AND VEGETABLES AND FUNCTIONAL HEALTH PRODUCTS WITH THEIR USES

DOI: 10.30890/2709-2313.2023-25-00-025

Вступ

Актуальність досліджень пов'язана із загальним погіршенням екологічної ситуації в країні та світі, що призвело до зниження імунітету населення [1]. Підвищити його можна шляхом регулярного споживання продуктів, що відрізняються високим вмістом біологічно активних речовин (БАР), що сприяють зміцненню захисних сил організму, до яких відносять вітаміни, каротиноїди, фенольні сполуки, хлорофіли, харчові волокна, мікро-, макроелементи та інші БАР рослинної сировини. Їх дефіцит призводить до зменшення активності імунної системи, зниження працездатності та опору хвороб, підвищення ризику розвитку серцево-судинних, онкологічних та інших захворювань. За даними провідних медичних установ країн ближнього та далекого зарубіжжя, при проживанні в екологічно несприятливих умовах добова потреба людини у таких речовинах збільшується у кілька разів. Одним з ефективних способів забезпечення населення необхідною кількістю БАР є введення в раціони харчування функціональних оздоровчих продуктів [2]. Відповідно до міжнародної класифікації ФАО/ВООЗ, до таких продуктів, поряд зі свіжими фруктами, ягодами, овочами, свіжеприготованими та консервованими соками з них, відносять натуральні рослинні добавки у формі порошків, паст, екстрактів, концентратів з високим вмістом БАР, а також традиційні продукти харчування, збагачені такими рослинними добавками чи синтетичними вітамінами.

На сьогоднішній день в Україні практично відсутні технології переробки рослинної сировини на порошки, пасти, концентрати, що дозволяють зберегти якість вихідної сировини за вмістом у ній БАР, які відповідають за захисні властивості організму [3]. Втрати вітамінів та інших БАР при переробці

¹*Authors: Pogarskaya Victoria Vadimivna, Yurieva Olga Oleksiivna, Pogarskiy Oleksiy Serhiyovich*



плодоовочевої сировини на порошки, пасти, інші консервовані продукти з використанням традиційних технологій становлять від 20 до 80%. У зв'язку з цим розробка технологій функціональних оздоровчих продуктів у формі натуральних порошкоподібних та пастоподібних рослинних добавок, що дозволяють максимально зберегти якість вихідної сировини за вмістом у ній БАР, а також розробка продуктів імуномодулюючої дії з їх використанням є для України актуальною проблемою.

Особливе місце серед БАР, які відповідають за захисні властивості організму, поряд з вітамінами антиоксидантного ряду, мінеральними речовинами займають каротиноїди, які, за даними медиків, надають організму людини протионкологічну, антиоксидантну, імуномодулюючу дію [4]. Традиційними джерелами каротиноїдів у харчуванні населення України та низки інших країн ближнього та далекого зарубіжжя є каротинвмісні овочі (КВО): морква, гарбуз, томати, перець солодкий. Незважаючи на значні обсяги заготівель КВО, дотепер в Україні та Європейських країнах натуральні добавки з них, за допомогою яких можна ліквідувати дефіцит каротиноїдів у харчовому раціоні цілий рік, не знайшли широкого застосування через значні втрати каротиноїдів не тільки при виробництві, а й при зберіганні готових продуктів. Їх руйнування при зберіганні порошкоподібних продуктів можна помітити візуально знебарвлення продукту за рахунок окислення каротиноїдів киснем повітря з утворенням перекисів і гідроперекисів. Проблемою стабілізації каротиноїдів займаються вчені країн ближнього та далекого зарубіжжя вже понад два десятиліття і до теперішнього часу не знайдено надійних способів їх стабілізації [5]. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів, що дозволяють стабілізувати натуральні каротиноїди під час виробництва та зберігання добавок із КВО.

Незважаючи на те, що захисні властивості каротиноїдів були виявлені медиками в середині 80-х років ХХ століття, дотепер у харчовій промисловості прийнято використовувати тільки барвники та провітамінні властивості каротиноїдів, які відносять до жиророзчинних речовин. Для збагачення та



підфарбовування харчових продуктів переважно використовують масляні форми β -каротину мікробіологічного та синтетичного походження, що обмежує сферу їх застосування жировмісними, молочними продуктами, кондитерськими виробами. Для розширення сфери застосування вченими були синтезовані водорозчинні форми β -каротину, які мають слабку розчинність та диспергування у воді, що ускладнює їх використання для підфарбовування та збагачення соковмісних та безалкогольних напоїв.

Робот з виявлення способів переробки рослин, що містять каротин, сировини, що призводять до збереження натуральних каротиноїдів і трансформації їх у водорозчинну форму, практично немає. Наявні у літературі дані носять розрізнений несистематизований характер. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів та розробка технологій каротиноїдних добавок з КВО у формі порошків, паст, концентратів, що дозволяють максимально зберегти каротиноїди та інші БАР імуномодулюючої дії вихідної сировини, що дають можливість трансформувати каротиноїди у водорозчинну форму, а також стабілізувати їх при зберіганні в готові продукти.

Доцільність розробки натуральних каротиноїдних (КР) добавок у формі порошків, паст, заморожених пюре та функціональних оздоровчих продуктів з їх використанням склалася завдяки роботам таких вітчизняних та зарубіжних вчених, як: Р Ю. Павлюк, О. І. Черевко, Л. В. Капрельянц, О. Т. Безусов, Л. М. Тележенко, Н. К. Барамбойм, С. Є. Кудрицька, Ю. Ф. Снежкін, Ф. В. Перцевий, Г. А. Сімахіна, Л. В. Кисла та ін.

В розділі представлено актуальність розробки функціональних оздоровчих продуктів у формі біологічно активних добавок, що відрізняються високим вмістом БАР, що сприяють зміцненню імунітету. Наведено характеристику, особливості хімічного складу, лікувально-профілактичної дії каротинвмісних овочів, показано доцільність їх використання як основи для добавок у формі дрібнодисперсних порошків, гомогенних та заморожених паст, що відрізняються високим вмістом натуральних БАР (каротиноїдів, вітаміну С та ін), що мають захисні властивості. Докладно представлені: класифікація, особливості будови



молекул КР, пов'язані з їх барвними, провітамінними, жиророзчинними та захисними властивостями. Особливу увагу приділено аналізу асортименту та технологій виробництва КР добавок, що використовуються у харчовій промисловості, а також актуальності та доцільності розробки водорозчинних форм каротиноїдів. Проведено огляд способів і технологій виробництва порошкоподібних добавок з овочів, що містять каротин. Окремо відображено проблему збереження якості вихідної сировини (за вмістом БАР) при отриманні та зберіганні готових добавок. Розглянуто асортимент та технології виробництва добавок у формі пюре та паст з КВО, проведено огляд даних наукових досліджень про вплив різних факторів (теплової обробки, подрібнення, заморожування та ін.) на утримання та структуру каротиноїдів. Проведено також огляд даних щодо впливу ступеня подрібнення на властивості подрібнених матеріалів, наведено приклади застосування процесів механоактивації в різних галузях промисловості (авіаційної, металургійної, хімічної, будівельної та ін.). Розглянуто перспективні методи подрібнення, що призводять до процесів механоактивації. Особливу увагу приділено огляду результатів низки наукових шкіл, які займаються процесами механоактивації у харчовій галузі.

1.1. Функціональні оздоровчі продукти, їх роль у харчуванні та зміцненні імунітету

Під впливом швидко мінливих умов життя, набуття знань з багатьох аспектів життєдіяльності людини, загального погіршення екології на планеті, змінилися уявлення про харчування та вимоги до якості продуктів. Перед провідними країнами світу гостро постало завдання не просто забезпечити населення продуктами харчування, а задовольнити його потреби у життєво важливих речовинах, які відповідають за здоров'я та працездатність людей. До таких життєво важливих речовин належать вітаміни, антиоксиданти, харчові волокна, мікро-, макроелементи та інші БАР. Їх дефіцит призводить до



зменшення активності імунної системи, зниження працездатності та опору хвороб, підвищення ризику розвитку серцево-судинних, онкологічних та інших захворювань [6].

Досвід провідних країн світу свідчить про те, що найбільш поширеним способом забезпечення громадян необхідними речовинами є введення в раціони харчування функціональних (або фізіологічно функціональних) оздоровчих продуктів, під якими розуміють продукти харчування, що містять інгредієнти, що надають біологічно значний позитивний вплив на здоров'я людини. Споживання фізіологічно функціональних (або оздоровчих) продуктів в умовах екологічного неблагополуччя допомагає в організмі людини покращити багато фізіологічних процесів, підвищити опірність захворюванням, уповільнити процеси старіння, дає можливість людині тривалий час зберігати активний спосіб життя [7]. Функціональні оздоровчі продукти мають вигляд традиційної їжі та призначені для регулярного споживання у складі звичайного раціону харчування основних груп населення [8].

Відповідно до міжнародної класифікації ФАО/ВООЗ, до функціональних оздоровчих продуктів (ФОП), поряд зі свіжими фруктами, ягодами, овочами, свіжоприготовленими та консервованими соками з них, відносять натуральні рослинні добавки у вигляді порошків, паст, екстрактів, концентратів з високим вмістом біологічно активних речовин, а також традиційні продукти харчування, збагачені натуральними рослинними добавками чи синтетичними вітамінами.

Вперше необхідність регулярного споживання функціональних оздоровчих продуктів була доведена японськими вченими у минулому столітті після атомних вибухів у Хіросімі та Нагасакі. Для того, щоб вижити та зберегти свою націю, в Японії на державному рівні було поставлено завдання – розробити технології та забезпечити своїх громадян продуктами, які сприяють зміцненню імунної системи людини проти дії негативних факторів навколишнього середовища, основним з яких на той час була радіація. Далі з розвитком промисловості та з здобуттям людством знань про вплив на імунітет людини забруднень, пов'язаних з діяльністю промислових підприємств, транспорту, а



також способу життя людини, його психофізичного стану, шкідливих звичок, процесів старіння, спектр негативних факторів суттєво розширився. І згодом потребу у функціональних оздоровчих продуктах почали відчувати мешканці всієї землі.

Аналіз наукових та промислових розробок у галузі функціональних продуктів, що представлені на щорічному європейському саміті «Food Ingredients», свідчить, що в даний час активний розвиток у світі отримали чотири групи функціональних продуктів – продукти на зерновій, молочній, жировій основі та безалкогольні напої. Світовий ринок таких продуктів щорічно зростає на 15...20%. Лідируюче місце у світі за асортиментом функціональних оздоровчих продуктів і задоволення їх потреби населення країни займає Японія, де на початку ХХ століття було сформульовано Концепцію здорового (позитивного, функціонального) харчування, а в 1991 році було прийнято державну програму зі збагачення раціонів харчування функціональними продуктами, які отримали назву FOSHU (food for specified health uses). Відповідно до цієї програми, для збагачення раціонів харчування FOSHU використовують лише натуральні добавки та компоненти із сировини рослинного та тваринного походження. Ухвалена на державному рівні концепція здорового харчування та підтримка державою програми ФОП призвела до того, що за середньою тривалістю життя населення Японія посідає п'яте місце у світі. За даними бюро перепису США, у 2010 році середня тривалість життя в Японії склала 82,2 роки (для чоловіків – 78,9 років, для жінок – 85,7 років). Крім Японії до п'ятірки лідерів з асортименту та за обсягами виробництва ФОП входять США, Німеччина, Англія та Франція.

Після Чорнобильської катастрофи в Україні було прийнято Національну програму з ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС на період до 2010 р., яка передбачала створення продуктів масового харчування та спеціального призначення збагачених добавками з плодів, овочів, нетрадиційної лікарської та пряно-ароматичної рослинної сировини, що сприяють зміцненню імунітету, виведенню радіонуклідів, токсинів, зниженню ризику онкозахворювань.



Проведений огляд даних літератури показав, що незважаючи на те, що після аварії на ЧАЕС українці, як і японці, відчувають на собі наслідки радіоактивного забруднення, проявом якого є імунодефіцит, асортимент та обсяг споживання функціональних оздоровчих продуктів в Україні обмежений. Так, наприклад, потреба у свіжих фруктах, ягодах, овочах, за нормами цивілізованих країн, задовольняється на 40...50 % і значної частини населення носить сезонний характер. Потреба в перероблених продуктах, особливо в натуральних соках, задовольняється лише на 20%, у порошках та пастах – лише на 1%. Спостерігається як дефіцит вітамінних добавок з плодів та овочів у формі порошків та паст, так і функціональних продуктів імуномодулюючої дії з їх використанням. В Україні в достатній кількості тільки продається йодована сіль, зернові сніданки, кисломолочні напої, безалкогольні напої та соки, збагачені вітамінами. Дані міжнародної статистики свідчать про те, що Україна за середньою тривалістю життя населення посідає 150 місце у світі. У 2023 р. середня тривалість життя українців становила 68,25 років (62,37 року для чоловіків та 74,5 року для жінок).

В Україні спостерігається не лише нестача функціональних оздоровчих продуктів, а й практично відсутнє ефективне обладнання та високі технології переробки свіжої рослинної сировини у порошки, пасти, концентрати, соки, інші консервовані продукти, що дозволяють зберегти якість вихідної сировини за вмістом у ній БАР, які відповідають за захисні властивості організму. Традиційні технології переробки фруктів, ягід, овочів вирізняються досить жорсткими режимами обробки. Це призводить до значних (від 20 до 80%) втрат вітамінів та інших БАР. Крім того, для основної частини традиційних технологій переробки рослинної сировини характерні суттєві відходи (25...40%), а також втрати при переробці, зберіганні та транспортуванні сировини та вже готових продуктів. У зв'язку з цим для України наразі є актуальною розробка технологій функціональних оздоровчих продуктів у формі натуральних порошкоподібних та пастоподібних добавок із рослинної сировини з високим вмістом БАР, що сприяють зміцненню захисних сил організму, а також продуктів



імуномодулюючої дії з їх використанням.

До біологічно активних речовин, які підвищують імунітет і мають антиоксидантну дію відносяться, перш за все, вітаміни антиоксидантного ряду (С, Е, каротин), вітаміни групи В, а також фенольні сполуки з Р-вітамінною та антиоксидантною активністю (катехіни, флавоноли, антоціани, оксикоричні кислоти та ін.), дубильні та мінеральні речовини (особливо селен, залізо, йод, калій, кальцій та ін.), хлорофіли (а та b), терпеноїди, поліненасичені жирні кислоти, незамінні амінокислоти (особливо сірковмісні), баластні речовини (харчові волокна, пектин) та ферментовані продукти харчування. Носіями цих речовин є, в основному, продукти рослинного походження, у тому числі й лікарсько-технічна рослинна сировина, а також БАД у формі порошків, паст, екстрактів, концентратів із них.

В роботі представлені результати досліджень, щодо розробки технологій функціональних оздоровчих продуктів – рослинних добавок з каротинвмісних овочів (перець солодкий, гарбуз, томати, морква) у формі дрібнодисперсних порошків, паст та заморожених пюре з рекордним вмістом каротиноїдів, вітаміну С та інших БАР, а також розробки з їх використанням ФОП для підвищення імунітету: молочно-рослинних сумішей для «Instant» напоїв, смакових вітамінних приправ, молочно-рослинних сирних десертів, майонезів тощо.

1.2. Характеристика каротинвмісних овочів, особливості їх хімічного складу, лікувально-профілактичної дії та використання

В роботі в якості основної сировини при розробці технологій функціональних добавок, які дозволяють не тільки зберегти БАР, а й максимально використати біологічний потенціал свіжої вихідної сировини, використовували овочі, що містять каротин (гарбуз, морква, томати, перець солодкий). Нижче наводиться їх характеристика, особливості хімічного складу та використання у раціонах харчування населення.



Гарбуз є однорічною трав'янистою рослиною сімейства гарбузових (Cucurbitaceae) і відноситься до баштанових культур. В Україні його вирощують повсюдно. Середня врожайність складає 300 ц/га. Плід гарбуза є багатонасінною ягодою з великими повітряними камерами. М'якуш плоду гарбуза буває переважно твердою з дерев'янистим і покритим зовні міцним панцирним або м'яким кірковим з восковим нальотом. Форма плодів може бути кулястою або сплющеною, витягнутою овально-циліндричною, у вигляді еліпсоїда, булави. Колір м'якуша жовтий, оранжевий, оранжево-червоний. Консистенція – щільна, ніжна, але може бути пухкою, слабоволокнистою. Окремі сорти мають мускатний аромат. В Україні набули широкого поширення три види гарбуза: великоплідна (сорти: Їдальня зимова А-5, Грабовська зимова, Пластунівська, Прикорньова, Стофунтова, Мармурова та ін.), твердокоркова (сорти: Мозоліївська, Мендальна 35, Грабовська кушова, Промінь та ін.) та мускатна (сорти: Вітамінна, Мускатна, Перехоплення, Бірючекутська 627 та ін).

Серед овочевих культур гарбуз виділяється значним вмістом каротиноїдів, вітаміну С та інших БАР, високими смаковими та дієтичними властивостями. Поряд із морквою, гарбуз є у харчуванні населення України традиційним джерелом каротиноїдів, масова частка яких у 100 г продукту загалом становить 3,2...17,3 мг, а окремих сортах сягає 20...40 мг. Проведений селекціонерами порівняльний аналіз продуктивності моркви та гарбуза за каротиноїдами, отриманими з 1 га землі показав, що продуктивність гарбуза за каротиноїдами в п'ять разів більша, ніж моркви, за рахунок більш високої врожайності з 1 га. Крім каротиноїдів плоди гарбуза містять значну кількість вітаміну С (3...20 мг/100 г), в ній широко представлені, хоча і в невеликій кількості вітаміни групи В (мг в 100 г: В1 - 0,05 ... 0,07; В2 - 0,03 ... 0,05; В3 - 0,23; В6 - 0,11 ... 0,13; РР - 0,28 ... 0,7), вітамін Е [4]. У гарбузі також міститься важливий для формування кісткової тканини, росту та розвитку дітей вітамін D (0,07 ... 0,08 мг в 100 г), а також вітамін F, що є комплексом поліненасичених жирних кислот, який сприяє виведенню холестерину з організму людини, перешкоджаючи утворенню на судинах холестеринових бляшок.



Вміст сухих речовин у гарбузі становить 6...16 %. Вони в основному представлені вуглеводами, значну частину яких складають цукру і крохмаль. Так, у гарбузі із вмістом сухих речовин 15,3 % масова частка цукрів становить 10,2 % та крохмалю 3,4 %. За співвідношенням компонентів амілози (21%) та амілопектину (79%) гарбузовий крохмаль наближається до крохмалю картоплі, яблук, бобових та ячменю. На третьому місці серед вуглеводів знаходяться полісахариди клітинних мембран зрілих плодів гарбуза, серед яких переважають пектинові речовини та клітковина. Вміст пектинових речовин у перерахунку на суху речовину становить 4,6...12 %, з яких становить протопектин. Масова частка клітковини дорівнює 0,95%. Пектинові речовини та клітковина, як відомо, організмом людини не засвоюються, а посилюють перистальтику кишківника та виконують роль фізіологічної губки, яка адсорбує на себе іони важких металів, холестерин, радіонукліди, утворює з ними комплекси та виводить з організму, перешкоджаючи їх всмоктуванню. Завдяки цьому страви з гарбуза традиційно використовують із лікувально-профілактичною метою.

Вміст азотистих речовин у плодах гарбуза становить 1,6...2,4 % у перерахунку сухої речовини. Серед мінеральних речовин переважають солі калію (170...383 мг/100 г), а також містяться солі фосфору (25 мг/100 г), кальцію (40 мг/100 г), натрію (14 мг/100 г), магнію (14 мг/100 г), заліза (0,4...0,8 мг/100 г) [4]. У плодах гарбуза мінеральні речовини знаходяться у вигляді фосфорної, сірчаної, кремнієвої, борної та інших органічних кислот, які мають лужні властивості. Присутність в організмі людини сприяє регулюванню кислотно-лужного балансу. Справа в тому, що при розщепленні основних продуктів харчування, таких як хліб, м'ясо, риба, яйця утворюються мінеральні речовини, що мають переважно кислотні властивості. Тому нестача в організмі речовин, що мають лужні властивості, може призвести до порушення кислотно-лужного балансу.

Аналіз даних літератури показав, що, незважаючи на те, що в Україні понад 30% посівів баштових культур займає гарбуз, у харчуванні населення використовується лише невелика її частина. Проблеми при переробці гарбуза пов'язані з відсутністю в Україні обладнання, спеціально призначеного для



відокремлення від м'якоті плоду твердої дерев'янистої кори. У зв'язку з цим асортимент продукції, що випускається консервною галуззю з гарбуза, обмежений виробництвом переважно з імпортного гарбузового пюре продуктів для дитячого харчування, купажованих соків і напоїв, а також цукатів та ікри. У Європі, як показав, аналіз даних, гарбуз використовують досить широко при виробництві продуктів харчування в різних галузях харчової промисловості, оскільки він має високу біологічну, харчову цінність, лікувально-профілактичні властивості, а також після відділення кори є високо технологічним, легко вводиться в самі різні продукти харчування.

Як показав аналіз даних літератури, в даний час в переробній галузі гарбуз поки не використовують як основу для функціональних оздоровчих добавок у формі дрібнодисперсних порошків, паст, заморожених продуктів з високим вмістом натуральних БАП, насамперед каротиноїдів, частина з яких знаходиться в водорозчинної форми.

Морква є дворічною рослиною сімейства зонтичних (Umbelliferal), яку в Україні вирощують повсюдно. У перший рік життя рослини виростає м'ясистий коренеплід, що вживається в їжу. Коренеплоди каротинової моркви бувають різної форми: циліндричної, конічної та подовжено-конічної, веретеновидної, округлої та округло-овальної форми, мають тупий, рідше гострий кінець. У центрі кореня знаходиться серцевина, діаметр якої може бути різним залежно від сорту та займати як незначну частину коренеплоду, так і охоплювати більше 50...60 % його діаметра. Забарвлення серцевини може бути світлішим або наближатися до забарвлення коренеплоду.

Особливу цінність при переробці мають сорти моркви інтенсивного яскраво-жовтогарячого кольору, що володіють ніжною соковитою м'якоттю з маленьким серцевиною яскравого забарвлення без волокон, з високим вмістом каротиноїдів та цукрів. Справа в тому, що якість серцевини за вмістом каротиноїдів, цукрів, сухих речовин нижча за якість м'якоті. Крім того, смак і запах серцевини моркви менш приємні. Наступними факторами, що впливають на вибір сорту моркви при переробці в перероблені продукти, є форма та якість



поверхні коренеплоду, а також величина голівки, що несе листя. Найменша кількість втрат при очищенні мають коренеплоди циліндричної або зрізаної конічної форми, що мають гладку поверхню і маленьку голівку. В Україні до таких сортів можна віднести: середньостиглі або середньоранні сорти (Нантська 4, Нантська 14, Нантська харківська, Лосиноострівська, Паризька каротель 443), середньостиглі або пізньостиглі (Шантене 2461, Шантене сквірська, Валерія - 5) та клімат сорти моркви, завезені з Канади та Північної Америки.

Морква є традиційним джерелом каротиноїдів у харчуванні населення України. Масова частка каротиноїдів у свіжій моркві становить 5,4...19,8 мг/100 г, відповідно до норм харчування, середньорічна потреба дорослої людини в моркві становить 11 кг. Серед інших БАР у моркві також містяться жиророзчинні вітаміни Д, Е, К у невеликій кількості, а також водорозчинні вітаміни. Так, 100 г коренеплоду моркви здатні покрити 1/10 добової потреби дорослої людини в аскорбіновій кислоті, вітамінах групи В та ніацині (РР), масова частка яких у 100 г моркви складає: вітаміну С - 5...10 мг, вітаміну В1 - 0,12 ... 0,16 мг, В2 - 0,2 мг, РР - 1,00 мг⁴. З фенольних сполук у коренеплодах моркви було виявлено хлорогенову та кавову кислоти.

Вміст сухих речовин моркви становить 10...12 %. Значну їх частину становлять цукри (7%), більше половини яких представлені сахарозою (3,5...4,0%), а серед моносахаридів переважає глюкоза. До складу моркви входить крохмаль у кількості 0,3...1,5%. При зберіганні коренеплодів у післязбиральний період відбувається їхнє дозрівання. При цьому зростає масова частка цукрів та каротиноїдів, а вміст крохмалю – зменшується. Масова частка баластових речовин, що надають сприятливу дію на обмін речовин та сприяють виведенню радіоактивних елементів, у коренеплодах моркви, становить: клітковини – до 1 %, пектинових речовин – 0,37...2,93 %. Вміст білка в моркві вдвічі більший, ніж у помідорах, у півтора рази більше, ніж у гарбузі, знаходиться на рівні вмісту білка в перці солодкому і становить 1,3 %. Масова частка жирів у середньому становить 1%. Вони представлені переважно ненасиченими жирними кислотами, % вміст яких до загальної масової частки жиру в продукті



становить: петролейної – 58 %, лінолевої – 24 %, олеїнової – 14 %, пальмітинової – 4 % [4]. Вміст ефірних олій в середньому становить 11,4 мг /100 г. З кислот у моркві містяться яблучна кислота та її калієва сіль, лимонна кислота, а також незначна кількість янтарної кислоти.

Серед мінеральних речовин у моркві переважає калій (200 мг на 100 г), масова частка якого знаходиться на рівні томатів, містяться в меншій, але приблизно в рівній кількості кальцій (51 мг на 100 г) і фосфор (53 мг /100 г), а також натрій (21 мг /100 г).

У харчуванні населення України моркву традиційно використовують як джерело каротиноїдів. Зі свіжої та маринованої моркви готують салати, її використовують у виробництві соків, нектарів та пюре для дитячого харчування, при приготуванні перших та других страв у масовому, дитячому, дієтичному та індивідуальному харчуванні. Висушену шматочками моркву та порошки з неї входять до складу сухих приправ для перших страв.

Однак, як показав проведений аналіз даних літератури, на сьогоднішній день у переробній галузі моркву досі ніхто не використовує як основу для функціональних оздоровчих добавок у формі дрібнодисперсних порошків, паст, заморожених продуктів з високим вмістом натуральних БАП, насамперед каротиноїдів, частина з яких знаходиться у водорозчинній формі.

Томати є однорічною рослиною і відносяться до плодових овочів сімейства пасльонових (*Solanaceae*). В Україні томати широко культивують та вирощують повсюдно. Плоди томатів бувають різної форми (округлої, плоскої, сливовидної), забарвлення (червоної, жовтої, помаранчевої) та маси (від 20 до 900 г). Для промислової переробки використовують томати ручного збирання та нові сорти машинного збирання, що відрізняються вищим вмістом клітковини та протопектину в шкірці та м'якоті та за рахунок цього підвищеною стійкістю до дії механічних пошкоджень. У консервній галузі широко застосовують сорти томатів: ранні (Райдуга, Чебурашка, Чика, Дзвіночок, Петемек, Молдавський ранній, Маяк), середньоранні (Смолоскип, Кембел, Ерлістон), пізні (Ністру, Новинка Придністров'я), інші, а також адаптовані сорти зарубіжної селекції.



Томати є одним з основних видів сировини для консервного виробництва та важливим джерелом вітамінів, каротиноїдів, поліфенолів, мінеральних та інших цінних речовин у харчуванні населення України.

Поруч із перцем томати є джерелом вітаміну З (15...40 мг/100 г) у харчуванні населення України. Як було підраховано вченими – дієтологами, 1/3 частину річної потреби організму у вітаміні С населення задовольняє за рахунок регулярного використання томатопродуктів. Крім того, томати містять каротиноїди, масова частка яких становить 1,2...1,6 мг / 100 г. Насичений червоний колір томатам надає каротиноїд лікопін (1,3...13,2 мг / 100 г). Як було встановлено медиками в останні роки, лікопін є дуже сильним натуральним антиоксидантом, антиоксидантна активність якого вища за активність таких класичних антиоксидантів, як вітамін С і Е, а також вища втричі антиоксидантна активність бета-каротину. До складу томатів входить ще цілий ряд вітамінів, масова частка яких у 100 г складає: Е – до 0,85 мг, К – до 0,63 мг; РР – до 0,58 мг та в меншій кількості вітаміни В₁, В₂, В₆ та ін. [4].

Вміст сухих речовин, у томатах становить 6...9 %. З них частку цукрів припадає 2...5 %, меншу частину яких становить сахароза (до 0,5 %), а основну частину цукрів становлять фруктоза і глюкоза у співвідношенні 1,5:1. До складу сухих речовин входять також: клітковина (0,2...0,8%), крохмаль (0,1...0,3 %), пектин (0,1...0,3 %), протопектин (0,1 %) , геміцелюлоза (0,1 ... 0,2%), білки (1%). Серед органічних кислот (0,3 ... 0,5%) в томатах переважають лимонна та яблучна, і в незначній кількості міститься щавлева кислота. З мінеральних солей у томатах найбільше міститься калію (180...290 мг / 100 г) і фосфору (18...30 мг/100 г) та в меншій кількості кальцію, магнію, натрію, заліза та ін.

Бадиля томатів містить ефірні олії, таніни, рутин; коріння – томатидин, з якого одержують стероїд тестостерон. З насіння томатів пресуванням або екстракцією отримують жирне масло (до 25%), до складу якого входять пальмітинова, стеаринова, лінолева та ліноленова кислоти.

Томати в нашій країні широко використовують у їжу. Їх вживають у свіжому та переробленому вигляді. На підприємствах консервної галузі



виготовляють томати натуральні консервовані та мариновані, з них виробляють томатопродукти (пюре та пасти), які потім використовують при виготовленні соусів, кетчупів, заправок для борщів, різних закусочних консервів, а також при приготуванні широкого асортименту приправ, перших на підприємствах масового харчування та в домашніх умовах. Проведений аналіз даних літератури показав, що до цього часу в консервній та переробній галузі томати ніхто не використовує як основу для функціональних оздоровчих добавок у формі дрібнодисперсних порошків, паст, заморожених продуктів з високим вмістом натуральних БАП: вітаміну С та каротиноїдів, частина з яких знаходиться у водорозчинній формі.

Перець солодкий є однорічною трав'янистою рослиною сімейства пасльонових (*Solanaceae*) роду *Capsicum*, має середню врожайність 7,8 кг із 10 м². В Україні його вирощують повсюдно, але протягом року ширше застосовують перець, який імпортується з Іспанії, Угорщини, Болгарії, Греції та інших країн. Плід перцю солодкого є пустотілою багатонасінною ягодою, продуктовою частиною якої є м'ясистий навколоплідник, що розрісся, з товщиною стінок від 1 до 10 мм, що складається з двох, трьох або чотирьох гнізд. Форма плодів може бути округлою, округло-плоскою, у вигляді конуса, дзвоника, піраміди, циліндра і т.д. Забарвлення залежить від стадії зрілості і може бути: світло-, темно-зеленої, білої, жовтої та кремової (у стадії технічної стиглості), а також яскраво-, темно-, оранжево-червоної, жовтої та темніших, майже чорних тонів (в стадії біологічної зрілості).

Особливу цінність для консервної галузі мають сорти яскраво-червоного кольору з м'ясистими стінками завтовшки близько 8 мм, ніжною тонкою шкіркою, що мають гострий смак та аромат. В Україні до таких сортів можна віднести: ранньостиглі сорти (Ластівка, Обрій, Новочеркаський), середньоранні (Кловіс, Полтавський), середньостиглі (Надія, Болгарський, Мулато), середньопізні (Гогошари), сорти для захищеного ґрунту (Подарунок Молдови, Ротунда), а також сорти та гібриди перцю солодкого іноземної селекції (Каліфорнійське диво, Кардинал F1, Тритон, Гел Гой та К°, Коренівський та ін.).



Перець солодкий виділяється серед овочевих культур рекордним вмістом аскорбінової кислоти (300...480 мг/100 г), а за масовою часткою каротиноїдів в 100 г продукту (3,5...12 мг) наближається до традиційного джерела каротиноїдів – моркви. Тому перець солодкий є одним із основних джерел вітаміну С та каротиноїдів у харчуванні населення України. Достатньо 25-30 г свіжого перцю, щоб покрити добову потребу дорослої людини в аскорбінової кислоті (70-100 мг) або половину добової потреби в каротиноїдах (5-8 мг).

Крім того, перець солодкий також є джерелом низькомолекулярних фенольних сполук, що мають Р-вітамінну активність, які сприяють підвищенню міцності капілярів кровоносних судин. У плодах перцю масова частка флавоноїдів становить 100...400 мг на 100 г. Специфічний гострий аромат надають плодам перцю леткі ефірні олії, концентрація яких становить від 0,10 до 0,25%. Гострий смак плодам солодкого та їдкий смак плодам гострого перцю надає алкалоїд капсаїцин, вміст якого у солодкому перці становить 0,077...0,834% на суху речовину (в гострому перці – 1,0...1,9%).

Вміст сухих речовин у перці солодкому становить 6...12%. Вони переважно представлені цукрами (сахарозою, глюкозою, фруктозою), масова частка яких на стадії біологічної зрілості становить 5,7...7,2%. У невеликій кількості міститься крохмаль – 0,1%. Масова частка білків становить 0,8...2,6%. У плодах міститься близько 1,0% жиру та 1,4% сирової клітковини [4]. Серед мінеральних солей у перці переважають солі калію, а також містяться: солі заліза, натрію, кальцію, магнію, фосфору, йоду та ін.

Перець солодкий використовують у свіжому, фаршированому вигляді, при приготуванні салатів та гарнірів, використовують при приготуванні консервів натуральних та маринадів, паст та пюре, кетчупів, соусів, заправок для борщів. Для згладжування сезонності споживання перець заморожують, також сушать. Висушений перець солодкий використовують при виготовленні пряних порошкоподібних приправ для перших та других страв (у масовому та домашньому харчуванні), при виготовленні кетчупів, соусів, закусок консервів (у консервній галузі), при виготовленні настоянок та бальзамів (у



лікоро-горілчаній промисловості).

Проведений аналіз даних літератури показав, що до цього часу в переробній галузі перець солодкий ніхто не використовує як основу для оздоровчих добавок у формі дрібнодисперсних порошків, паст, заморожених продуктів з високим вмістом натуральних БАР: вітаміну С та каротиноїдів, частина з яких знаходиться у водорозчинній формі.

1.3. Каротиноїди плодів та овочів: класифікація, особливості будови

молекул, пов'язані з барвними, провітамінними, жиророзчинними та захисними властивостями

Серед БАР, які сприяють зміцненню імунітету, що містяться в плодах та овочах, з середини 90-х років ХХ століття одне з головних місць займають каротиноїди. Як було встановлено внаслідок численних клінічних випробувань онкологами, геронтологами, імунологами провідних медичних закладів США, Японії, України, каротиноїди в організмі людини є компонентами антиоксидантної системи, що захищає організм від впливу несприятливих факторів довкілля. Регулярне споживання каротиноїдів у кількості, що дорівнює 1,5-3 денним нормам у каротині, значно знижує ризик розвитку онкологічних, серцево-судинних захворювань, уповільнює процеси старіння і т.ін. [5].

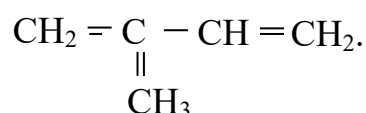
Каротиноїди являють собою велику групу пігментів жовтого, помаранчевого та червоного кольорів, які широко поширені у природі. За підрахунками вчених, природа щорічно виробляє понад 100 млн. тонн каротиноїдів. У значній кількості вони накопичуються в коренеплодах моркви, у плодах гарбуза, томатів і червоного перцю, у плодах шипшини, горобини звичайної, смородини, обліпихи та абрикосів, у квітках календули, листі шпинату, салату, петрушки, кропу та види риб та ін плоди, ягоди, овочі, а також морепродукти є основними джерелами каротиноїдів для організму людини. У країнах з тропічним кліматом джерелами каротиноїдів також служать червона



пальмова олія та бульби солодкої картоплі (батату). У клітинах рослин каротиноїди зосереджені всередині пластид (хромо- та хлоропластах) у пов'язаному з біополімерами аморфному стані та у викристалізованому з пластид вільному стані у формі кристалів. У пластидах каротиноїди знаходяться у комплексах з білками, крохмалем, пектином, целюлозою та іншими речовинами, які розміщуються у перегородках між крохмальними зернами, а також частина каротиноїдів розчинена у ліпідних глобулах пластид.

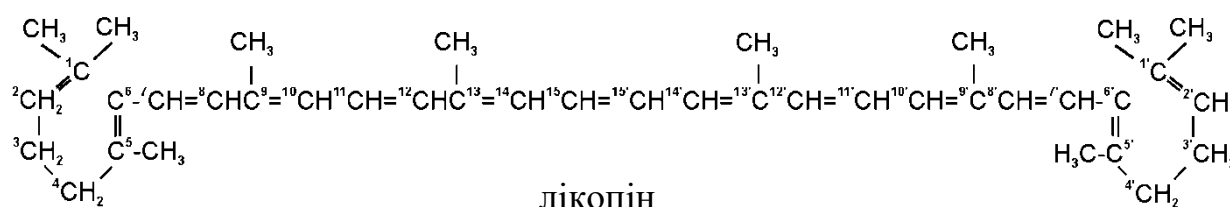
В даний час ідентифіковано понад 600 каротиноїдів, найбільш відомим з яких є бета-каротин. У харчовій промисловості його традиційно розглядають як провітамін жиророзчинний вітамін А і пігмент, барвні властивості якого широко використовують для надання ряду продуктів товарного вигляду, а з недавніх пір - як БАР, що сприяє зміцненню імунітету. У даному розділі наведено існуючу в даний час класифікацію виявлених у природі та синтезованих каротиноїдів, розглянуто особливості будови їх молекул, пов'язані з барвниками, провітамінними, жиророзчинними (гідрофобними) та захисними властивостями.

Відповідно до класифікації, запропонованої М.С. Кольором, до каротиноїдів відносять полієнові вуглеводні ряду тетратерпенів (C₄₀-сполуки), молекули яких є ланцюгом з восьми з'єднаних між собою залишків ізопрену [6]:

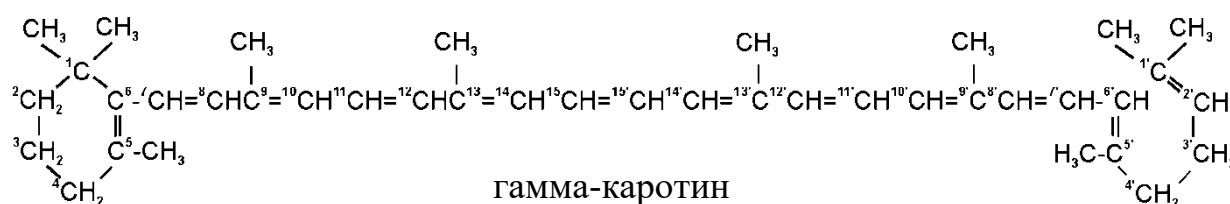
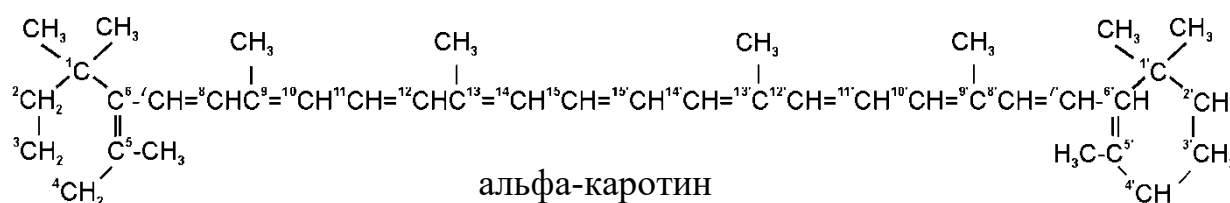
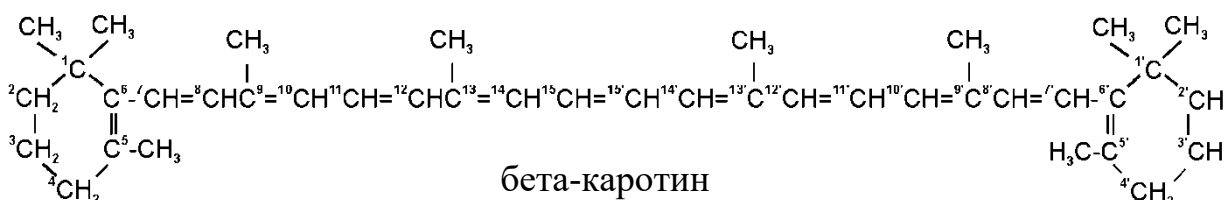


За хімічною будовою каротиноїди діляться на каротини - ненасичені вуглеводні, до складу молекул яких входять тільки вуглець і водень (C₄₀H₅₆) і ксантофіли (або фітоксантини) - кисневмісні каротиноїди, що містять у своєму складі гідрокси-, метокси-, карбокси групи.

Всі натуральні каротиноїди є похідними лікопіну C₄₀H₅₆ – пігменту, який у значній кількості міститься в плодах томатів і має будову:



При утворенні кільця на одному або на двох кінцях молекули лікопіну утворюються каротини: бета-, альфа- або гамма-:



Молекули альфа- і бета-каротину містять по два розташовані на кінцях молекул кільця, і відрізняються між собою положенням подвійного зв'язку в одному з них. Гамма-каротин має лише один цикл. Всі інші природні каротиноїди є похідними чотирьох зазначених вуглеводнів: лікопіну та каротинів. Кисневмісні каротиноїди (ксантофіли) утворюються з них за рахунок введення гідроксильних, карбонільних або метоксильних груп, а також шляхом часткової гідрогенізації або окислення. У рослинному світі широко поширені вуглеводневі каротиноїди типу $C_{40}H_{56}$ (α -, β -, γ - каротини, лікопін) та фітоксантини з однією гідроксильною групою $C_{40}H_{56}O$ (криптоксантин, рубіксантин), з двома гідроксильними групами $C_{40}H_{56}O_2$ (β -цитрин) та ін.⁶

Характерне забарвлення каротиноїдів залежить від будови бічних кілець і визначається кількістю сполучених подвійних зв'язків. Чим більше подвійних зв'язків, тим інтенсивніше фарбування. Так, молекули β -каротину, що надають

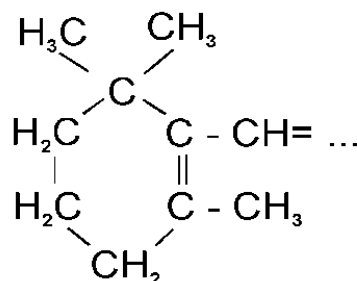


моркві помаранчевого кольору, мають у своєму складі по 11 подвійних зв'язків, а молекули лікопіну, що надають томатам червоного кольору – по 13.

Як показав аналіз даних літератури, посилення основного забарвлення речовини викликають наявні в окремих каротиноїдів карбонільні ($= C = O$) і карбоксильні ($- COOH$) групи у поєднанні з системою сполучених зв'язків. Тому для ксантофілів, що відрізняються від каротинів тим, що до складу їх молекул замість однієї або кількох метиленових груп входять гідрокси-, метокси-, карбокси, кето-або епоксигрупи, характерне більш насичене фарбування.

Зниження інтенсивності, а також зникнення забарвлення відбувається за рахунок утворення перекисів та гідроперекисів. За місцем знаходження подвійних зв'язків під впливом різних факторів (повітря, температури, світла, окисних ферментів) може відбуватися приєднання молекул кисню або водню. В результаті утворюються перекиси та гідроперекиси, що призводять до зникнення забарвлення.

Каротиноїдні пігменти зазвичай у літературі відносять до класу жиророзчинних речовин. Найбільш поширений у природі каротиноїд бета-каротин відомий у зв'язку з його здатністю перетворюватися в організмі людини на жиророзчинний вітамін А (ретинол), який у рослинах не міститься та виявлений лише у продуктах тваринного походження. В людини ретинол утворюється з каротиноїдів рослин. Провітамінні властивості бета-каротину та інших каротиноїдів пов'язані з наявністю в їх молекулах бета-іононового кільця:



Найбільшу провітамінну активність має бета-каротин, молекула якого містить два бета-іононові кільця. У людини в результаті гідролітичного розщеплення з однієї молекули бета-каротину утворюються дві молекули



вітаміну А (ретинолу). Альфа- та гамма-ізомери каротину містять по одному кільцю, тому з них утворюються по одній молекулі ретинолу. Лікопін бета-іононового кільця не містить і провітамінної активності не має.

Серед 600 ідентифікованих в даний час каротиноїдів, провітамінних властивостей мають близько 50.

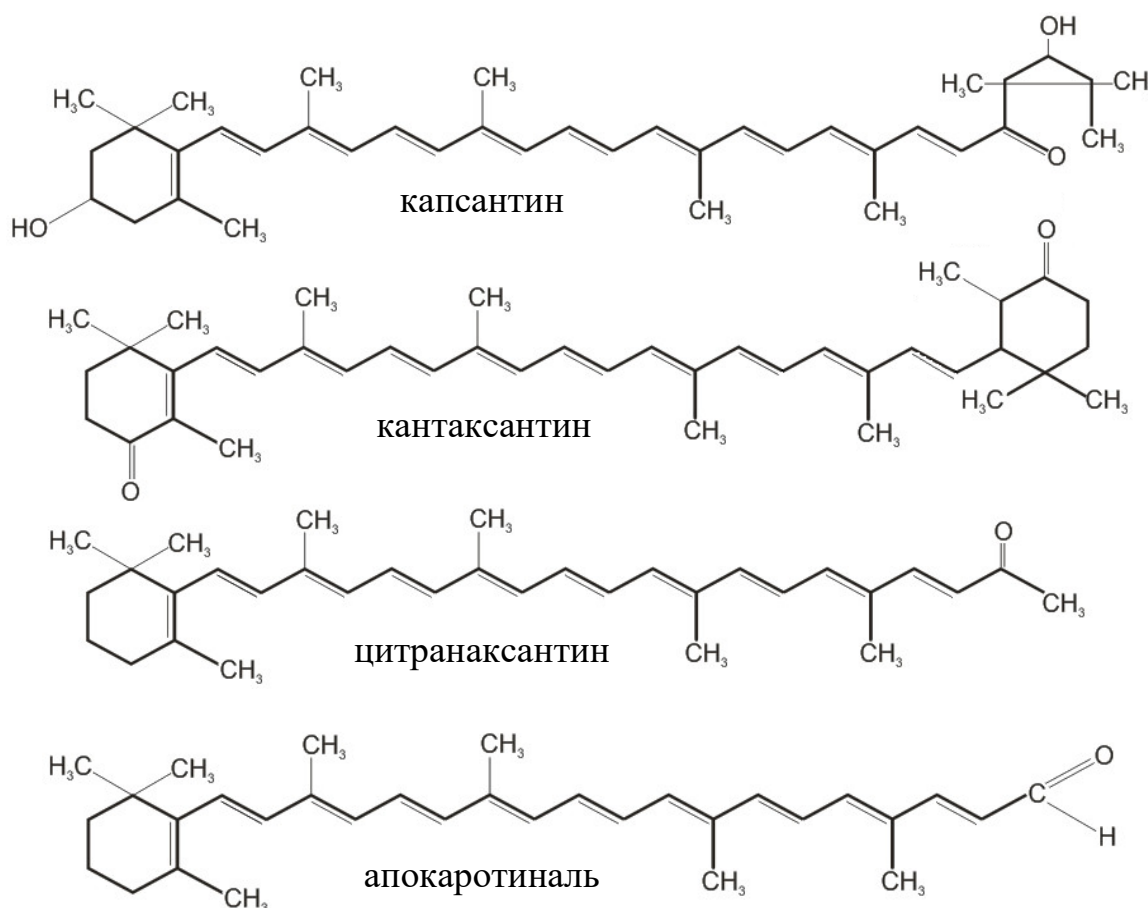
У зв'язку з цим виникає питання, чи всі каротиноїди слід відносити до класу жиророзчинних речовин. Було проведено аналіз даних літератури, який показав таке. Каротиноїди традиційно відносять до класу жиророзчинних (гідрофобних) речовин, для яких характерна повна нерозчинність у воді та хороша розчинність у багатьох органічних розчинниках. Однак, як показує аналіз даних літератури, повна нерозчинність у воді може бути властива лише одному класу каротиноїдів – ненасиченим вуглеводням, для яких характерна відсутність у складі молекул атомів з високою електронегативністю. Це зумовлює високі гідрофобні властивості вуглеводневих каротиноїдів. Введення ж у структуру молекул вуглеводневих каротиноїдів полярних груп, таких як гідроксильні або карбоксильні або введення атомів кисню, викликає зміну гідрофобно-гідрофільних властивостей пігментів у бік гідрофільності. Тому другий клас каротиноїдів, до якого відносять кисневмісні каротиноїди, що мають у своєму складі гідрокси-, метокси-, карбокси-, кето-і епоксигрупи, повинен відрізнятися від ненасичених вуглеводнів більшою гідрофільністю.

Як показують дані літератури, існує пряма залежність між вмістом кисневмісних каротиноїдів і розчинністю пігментів у полярних розчинниках. При цьому збільшення вмісту полярних кисневмісних груп в каротиноїдах відбувається меншою мірою в порівнянні зі збільшенням розчинності полієнів. Так, наприклад, каротиноїди з карбоксильними групами СООН (біксин, кроцетин) мають високу поляризацію молекули і, як наслідок, більше значення молекулярної екстинкції (в середньому в 1,5 рази) порівняно з вуглеводневим полієном. До поляризації молекули (наприклад, капсантину) та збільшення її гідрофільних властивостей призводить введення полярної гідроксильної групи ВІН до складу іононового циклу вуглеводневого каротиноїду. Крім того,



підвищенню водорозчинних властивостей сприяє також поява в молекулі каротиноїду, пов'язаної з π -зв'язками оксогрупи C=O (капсантин, кантаксантин, цитранаксантин, апокаротиналь).

Наведемо приклади кисневмісних каротиноїдів, що володіють гідрофільними властивостями, до складу яких входять полярні групи:



Підвищення гідрофільних властивостей вуглеводневих каротиноїдів рослинної сировини відбувається не тільки за рахунок введення атомів кисню в молекули пігменту, а й за рахунок утворення комплексу каротиноїд-вуглевод, що має гідрофільні властивості.

Так, каротиноїд кроцетин $C_{20}H_{24}O_4$ представлений у шафрані у вигляді кроцину, в якому обидві карбоксильні групи кроцетину етерифіковані дисахаридом гентобіозою (ізомальтозою) $C_{12}H_{22}O_{11}$. Поява у складі гідрофобних каротиноїдів полярних карбоксильних груп та вуглеводного залишку підвищує



гідрофільні властивості молекул та зумовлює розчинність кроцину у воді [6].

Аналіз даних літератури з каротиноїдного складу різних видів рослинної сировини (коренеплодів моркви, плодів гарбуза, ягід обліпихи, пелюстків календули, крайових пелюстків суцвіть соняшнику) показав, що співвідношення вуглеводневих і кисневмісних каротиноїдів та кліматичними умовами зростання. Встановлено, що каротиноїди рослинної сировини, яка в процесі росту та розвитку мінімальною мірою зазнавала впливу кисню повітря та сонячних променів (наприклад, коренеплоди моркви), складаються, в основному, з гідрофобних молекул вуглеводневих каротиноїдів з невеликою домішкою ксантофілів. Такі каротиноїди розчиняються тільки в неполярних розчинниках та їх масляні концентрати можуть бути використані для підфарбовування та вітамінзації жировмісних продуктів. Каротиноїди рослинної сировини, які в процесі свого росту піддавалися значному впливу сонячного світла і кисню повітря, відрізняються більш високим вмістом гідрофільних кисневмісних каротиноїдів (плоди гарбуза, ягоди обліпихи, пелюстки календули, крайові пелюстки суцвіття соняшнику).

Як показав аналіз даних літератури, біологічна цінність каротиноїдів не обмежується їх провітамінними властивостями. Як було встановлено в результаті численних клінічних випробувань онкологів, геронтологів, імунологів, проведених з середини 80-х років ХХ століття, в організмі людини каротиноїди виступають як антиоксиданти, що захищають організм від шкідливої дії надмірної кількості вільних окисних радикалів, що утворюються під впливом негативних факторів навколишнього середовища. середовища. Необхідність та механізм такого захисту можна пояснити так.

Будь-які біохімічні процеси в організмі людини призводять до утворення вільних окисних радикалів, під якими розуміють аномальні молекули, що мають непарний електрон на останньому електронному рівні, що робить їх дуже нестабільними. Вільні радикали утворюються в організмі людини постійно і потрібні для нормального функціонування. Проте під впливом негативних чинників кількість вільних окисних радикалів в людини значно збільшується. Це



призводить до окислювального стресу. Для живих клітин найбільшу небезпеку становить ланцюгове окиснення поліненасичених жирних кислот, або перекисне окиснення ліпідів (ПОЛ). У реакціях ПОЛ утворюється велика кількість ліпідних гідроперекисів, які мають високу реакційну здатність і надають потужну шкідливу дію на клітину, в результаті якої відбувається руйнування клітинних мембран, пошкодження молекул ДНК, виникають клітини-мутанти, порушуються біологічні та біохімічні процеси. Усе це, зрештою, призводить до виникнення злоякісних пухлин, серцево-судинних захворювань, прискорює процеси старіння, призводить до інших патологій. За підрахунками медиків, вільні радикали відповідальні більш ніж за 60 найпоширеніших хвороб, включаючи інсульт, інфаркт, катаракту, цироз печінки, рак та ін., вплив малих доз радіації, споживання неякісних чи забруднених продуктів харчування, наявність шкідливих звичок, стресів, важкого фізичного навантаження, процеси старіння, інфікованість вірусами, бактеріями, паразитами тощо.

Інгібувати процеси вільно радикального окислення в організмі людини, відновити стабільність молекул, клітин і тканин шляхом поєднання вільних електронів у пари може додавання до живлення антиоксидантів. Віддаючи електрон вільному радикалу, антиоксиданти зупиняють ланцюгову реакцію, діючи буфером для електронів. Більшість природних антиоксидантів рослинної сировини належать до вітамінів та пігментів. Проведений аналіз даних літератури з антиоксидантних (захисних) властивостей каротиноїдів показав, що завдяки наявності в їх молекулах ланцюгового аліфатичного угруповання, що містить значну кількість ненасичених подвійних зв'язків, каротиноїди мають здатність обривати ланцюгові реакції вільно-радикального окислення ненасичених жирних жирів. окису азоту, тобто виявляють властивості антиоксидантів. Крім того, каротиноїди виявляють властивості компонентів антиоксидантної (захисної) системи організму людини. Каротиноїди регулюють різні біохімічні клітинні сигнали, активують ферменти, що знешкоджують канцерогени, пригнічують запалення, активують вироблення захисних речовин функції Т-лімфоцитів, стимулюють протипухлинний імунітет, гальмують



експресію онкогенів, запобігають нестабільності хромозом, запобігають нестабільності хромосом, хроносом. Таким чином, каротиноїди виконують функції антиоксидантів і компонентів антиоксидантної системи, які забезпечують організму протипухлинний, протівірусний захист, підвищують його стійкість до імунодефіцитних станів, збільшують радіопротекторні властивості, уповільнюють процеси старіння, знижують ризик розвитку онкологічних захворювань, знижують рівень холестерину на стінках кровоносних судин.

Проведений огляд даних літератури показав, що вивченням антиоксидантних властивостей каротиноїдів займаються понад 30 років провідні медичні установи США, Японії та інших країн. При цьому переважним напрямом досліджень є вивчення на прикладі β -каротину (в основному синтетичних препаратів) онкопротекторних властивостей каротиноїдів. В епідеміологічних дослідженнях показано, що β -каротин знижує як ризик розвитку злоякісних пухлин загалом, так і ризик розвитку раку окремих органів. Протипухлинні властивості каротиноїдів вперше були виявлені в середині 80-х років ХХ століття у Науковому центрі здоров'я Медичного університету Арізони (США) у рамках наукової школи професора Ватсона. Було встановлено, що бета-каротин і кантаксантин при введенні в пухлинні клітини стимулюють розвиток в них захисних (протипухлинних) речовин, що призводять до загибелі ракових клітин. Отримані результати знайшли багаторазове підтвердження під час проведення великомасштабних клінічних випробувань у США, Японії, Україні. Так, наприклад, онкопротекторні властивості каротиноїдів вивчалися у Національному онкологічному інституті (США) протягом останніх 20 років. Головним висновком проведених досліджень є існування чіткого зв'язку між застосуванням препаратів, що містять каротин, або споживанням в їжу каротинвмісних рослин (томатів, моркви, гарбуза) і профілактикою раку. Численні дані клінічних випробувань демонструють зворотну кореляцію між рівнем каротиноїдів (бета-каротину, лікопіну та ін) у сироватці крові та ризиком захворювання на рак. Найбільш сильна зворотна кореляція спостерігається при



пухлині простати, легень, шлунка, кишківника. Рівень каротиноїдів у сироватці крові корелює також із ризиком виникнення раку молочної залози, шийки матки, сечового міхура. У осіб з низьким споживанням каротиноїдів (менше 5 мг на день) ризик захворіти на рак підвищується в 1,5-3 рази. Рекомендований профілактичний рівень споживання каротиноїдів на добу становить 15 мг, а доза прийому каротиноїдів онкохворими збільшується порівняно з профілактичною у 10-15 разів. При цьому було встановлено, що використання суміші природних каротиноїдів ефективніше порівняно з синтетичним β -каротином. Для ефективної профілактики пухлин доцільно використовувати комплекс натуральних каротинів та ксантофілів, а не один β -каротин.

Крім протипухлинних властивостей каротиноїдів в останні роки на прикладі лікопіну була виявлена здатність каротиноїдів знижувати рівень холестерину в крові та запобігати розвитку атеросклерозу. Встановлено, що лікопін захищає ліпопротеїди низької щільності (ЛНП), мембранні ліпіди, білки та ДНК від окиснення. Так, окислення ЛНП, які транспортують по кровоносних судинах холестерин, відіграє важливу роль у запобіганні розвитку атеросклерозу, що веде до ураження серця, ішемічним інсультам [6].

Таким чином, каротиноїди мають всебічну лікувально-профілактичну дію. Основним джерелом натуральних каротиноїдів для організму людини є каротинвмісні овочі та плоди. Вони можуть бути використані як основа при створенні натуральних каротиноїдних рослинних добавок у формі порошків, паст і т.д. У зв'язку з цим актуальним є розробка технологій каротиноїдних добавок з КВО, що дозволяють максимально зберегти та повніше витягти каротиноїди з вихідної сировини, а також надати їм гідрофільні властивості з метою ширшого спектру використання каротиноїдних добавок у різні продукти харчування та для кращої засвоюваності організмом людини.



1.4. Аналіз асортименту та технологій виробництва каротиноїдних добавок, що використовуються в харчовій промисловості, актуальність розробки водорозчинних форм

Одним із ефективних способів забезпечення населення каротиноїдами є введення їх у продукти харчування [7]. Для збагачення та підфарбовування харчових продуктів каротиноїдами, які традиційно відносять до класу жиророзчинних речовин (вітамінів), використовують масляні розчини або кристалічні порошки синтетичних каротиноїдів хімічного синтезу (представлені переважно β -каротином), масляні концентрати β -каротину мікробіологічного синтезу, а також масляні екстракти суміші натуральних каротиноїдів рослинної сировини (моркви, томатів, обліпихи, шипшини, шафрану) [8]. У харчовій промисловості каротиноїди використовують для вітамінізації та підфарбовування жировмісних продуктів (маргаринів, спредів, вершкового масла), молока, сиру, морозива, консервів, макаронних, хлібобулочних та кондитерських виробів, шоколаду, різних напоїв та плодоовочевих соків [9]. В даний час каротиноїди додають у продукти харчування також для надання їм імуномодулюючих, антиоксидантних та протипухлинних властивостей. Однак, як відомо, олійна форма β -каротину погано зберігається [10].

Наприкінці минулого століття вченими була синтезована водорозчинна форма найбільш поширеного в природі каротиноїду β -каротину. Це дозволило суттєво розширити сферу їх застосування. Робот зі створення натуральних рослинних добавок - джерел водорозчинних форм натуральних каротиноїдів, як показує аналіз даних літератури, поки що немає. Є окремі розрізнені дані щодо цього напряму досліджень [11].

У цьому розділі наведено загальну характеристику та аналіз асортименту застосовуваних у харчовій промисловості масляних та порошкоподібних каротиноїдних добавок, розглянуто особливості технологій їх отримання, труднощі при зберіганні та використанні у харчових продуктах, показано доцільність розробки технологій, що дозволяють перевести каротиноїди у



гідрофільну форму.

Проведений аналіз даних літератури показав, що каротиноїдні добавки у вигляді синтетичних каротиноїдів хімічного синтезу погано розчиняються у воді і є кристалами або кристалічними порошками, які легко руйнуються під дією світла і кисню повітря. Тому кристали зберігають у масляних розчинах, а порошки – у запаяних під розрядженням ампулах із оранжевого чи темного скла. У харчові продукти синтетичні каротиноїди вводять у формі масляних розчинів та порошків. Для підвищення їх гідрофільних властивостей кристали каротину подрібнюють, їх готують емульсії і колоїдні розчини, і навіть масляні суспензії тонкоподрібнених кристалів каротиноїдів [11]. Найбільш відомі каротиноїдні добавки, що використовуються в харчовій промисловості, такі:

- 5% емульсія β -каротину в олії (Хоффман Ла-Рош, Швейцарія);
- 10% водорозчинний β -каротин (Хоффман Ла-Рош, Швейцарія);

Для збагачення та підфарбовування харчових продуктів використовують також каротиноїди мікробіологічного синтезу, які отримують шляхом екстракції олією біомаси гриба *Blakeslea trispora*, що має здатність при культивуванні в рідких середовищах утворювати каротиноїди, 90% яких представлені β -каротином. Виробництвом масляних концентратів мікробіологічного β -каротину, 1 кг якого міститься 2,2 г каротиноїдів, які традиційно займаються у Верхньодніпровському крохмало-пакувальному комбінаті (Україна).

Для збагачення хлібобулочних виробів каротиноїдами в Україні також використовують масляний концентрат, отриманий з каротинсинтезуючих дріжджів *Rhodospiridium diobovatum*. У 300 г такого хліба міститься близько 40% добової норми у β -каротині з урахуванням втрат при випіканні.

Крім каротиноїдних добавок, що збагачують продукти харчування β -каротином хімічного та мікробіологічного синтезу, в харчовій промисловості використовують також добавки натуральних каротиноїдів, отримані з рослинної сировини, що містить каротин, які умовно можна розділити на дві групи. У першу з них входять кристалічні каротиноїди у формі порошків і масляних розчинів, виділені з сировини, що містить каротин, шляхом багаторазової



екстракції органічним розчинником (наприклад, дихлоретаном), потім концентруванням екстракту відгонкою розчинника під вакуумом і відділенням (при необхідності) баластних речовин. В останні роки розробляються методи виділення каротиноїдів із екстрактів із застосуванням мембранних технологій. На сьогоднішній день накопичено досвід виділення каротиноїдів практично з будь-якої сировини, що містить каротин. У нашій країні такі добавки не виробляють і у харчовій промисловості використовують добавки зарубіжного виробництва. Другу групу складають масляні екстракти суміші натуральних каротиноїдів з таких природних джерел, як морква, томати, гарбуз, шипшина, горобина, обліпіха, пелюстки календули та ін.

Технологія отримання каротинового масляного екстракту з моркви полягає у виділенні соку з моркви, коагуляції в ньому білкових речовин, що адсорбують каротин, фільтруванні отриманого коагуляту, його сушінні, подрібненні та екстракції каротину рослинною олією. Недоліком такого способу є значні відходи на кожному етапі виробництва, починаючи з відділення морквяного соку, фільтрування коагуляту, і закінчуючи екстракцією каротину з висушеного коагуляту олією. Так, з 100 кг моркви можна отримати 40 л соку, з якого утворюється приблизно 1 кг коагуляту, що дозволяє виділити 1 г каротинів.

Аналіз даних наукової літератури показав, що з метою збільшення виходу каротиноїдів з моркви в масляний екстракт та зменшення відходів вченими низки наукових шкіл було запропоновано витягувати каротиноїди з морквяного порошку, а не соку.

Так, в Інституті технічної теплофізики НАНУ в рамках наукової школи член-кореспондента НАН України Ю. Ф. Снежкіна проводилися дослідження щодо вивчення залежності виходу каротиноїдів у олію від співвідношення компонентів та кількості екстракцій. Було встановлено, що до масляного екстракту з каротинвмісної сировини переходить максимально до 29 % всієї суми каротиноїдів, решта каротиноїди залишаються у відходах, тоді як ступінь руйнації клітини становить 65...70 %. Тому доцільним є створення технологічного процесу, який збільшив би кількість розчинених каротиноїдів у



продукті. Для цих експериментів використовували морквяний порошок вологістю 6% та дисперсністю $\delta \leq 0,25$ мм. Проби такого порошку змішували з олією у різних пропорціях та диспергували. Показано, що кількість розчинених в олії каротинових речовин, екстрагованих з 100 г порошку, максимальна і становить 50% при додаванні олії 55...60% на початку процесу та 15...20% до маси порошку – надалі [11].

На базі ХДУХТ школою професора Ф. В. Перцевого при розробці технології отримання рослинної олії, збагаченої каротиноїдами моркви, з морквяного порошку було показано, що в соняшникову олію з порошку переходить близько 50% β -каротину, а решта його залишається у вичавленні, тобто спостерігається неповна екстракція β -каротину. Слід зазначити, що при цьому питання про водорозчинну форму β -каротину, яка, можливо, присутня у вичавках, не розглядається.

Каротиновий масляний екстракт з гарбуза отримують шляхом його силосування, протирання силосної маси, нейтралізації, коагуляції білків, висушування, екстракції каротиноїдів органічним розчинником, відгону розчинника і розчинення концентрату в рослинній олії. Вміст каротину в олійному розчині 2 мг/мл.

Технологія одержання з томатів лікопінового масляного екстракту полягає в екстракції лікопіну з томатної маси рослинною олією при температурі 80...85° З при вакуумі 600...650 мм. рт. ст. Вміст каротиноїдів в масляному розчині становить 66 мг/100 г, з яких: 61,8% представлені лікопіном, 31,7% - кисневмісними каротинами і 6,5 ... 8% - β -каротином.

Добавки каротиноїдів у формі кристалічних порошоків і масляних екстрактів, що використовуються в харчовій промисловості, поряд з поганою розчинністю у водних розчинах, мають ще один суттєвий недолік – низьку стабільність. Справа в тому, що каротиноїди, виділені з сировини, що містить каротин, або синтезовані завдяки наявності в молекулах значної кількості ненасичених подвійних зв'язків відрізняються високою реакційною здатністю і дуже швидко руйнуються навіть за відсутності повітря. Розглянемо фактори, від



яких залежить стабільність каротиноїдів та існуючі в даний час способи їхньої стабілізації [12].

У кристалічних порошках під дією нагрівання або світла навіть за відсутності повітря відбувається розкладання каротиноїдів, при якому вони з повної транс-конфігурації послідовно переходять на початку цис-ізомери, а потім в безбарвні речовини, що утворюються при розкладанні каротиноїдної структури. Більш інтенсивне розкладання відбувається у присутності кисню повітря. На першому етапі каротиноїди окислюються до гідрокси-і оксисполук, а при більш глибокому окисненні відбувається руйнування каротиноїдного скелета з укороченням ланцюга, утворюються карбоніл- і карбоксилвмісні сполуки меншої молекулярної маси. Потім через руйнування хромофорної системи сполучених π -зв'язків молекули каротиноїдів окислюються з утворенням безбарвних сполук. Ще більше прискорюють процеси окислення умови, які сприяють перебігу процесів радикального окислення: інтенсивна аерація, зростання концентрації кисню, збільшення температури, наявність освітлення. Крім того, швидкість окиснення залежить від природи розчинника, кислотності середовища, активності окисних ферментів та інших факторів. Тому для запобігання розкладу добавки висококонцентрованих каротиноїдів у формі кристалічних порошків зберігають у запаяних під розрідженням ампулах з оранжевого або темного скла.

Стійкість полієнів у масляних розчинах каротиноїдів залежить не тільки від аерації, а й від природи самої олії – від наявності в ній стабілізаторів каротиноїдів, ненасичених жирів та ненасичених жирних кислот, а також ферментів (типу ліпоксидази, каротиноксидази), здатних окислювати каротиноїди.

Крім того, стійкість каротиноїдів, розчинених в оліях, залежить від наявності в цих оліях природних антиоксидантів (насамперед вітаміну Е). Так, висока стабільність каротиноїдів була виявлена в оліях з високим вмістом вітаміну Е навіть у присутності щодо високих концентрацій перекисних сполук. У оліях з незначною кількістю вітаміну Е зафіксовано низьку стійкість



каротиноїдів.

Для підвищення стабільності полієнів в масляних екстрактах в них додатково вводять речовини, які пригнічують окислювальні процеси. Як антиоксиданти, що захищають каротиноїди від окислювального розщеплення, найчастіше використовують речовини фенольного ряду та їх похідні (гідрохінон, хінгідрон, пірогалолл, гваякол, вітамін К). Крім того, стабілізаторами каротиноїдів можуть виступати й інші сполуки, що гальмують окислювальні процеси, такі як комплексоутворювачі металів змінної валентності, амінокислоти, оксикислоти та ін.

Таким чином, проблема підвищення стабільності каротиноїдів у масляних розчинах вирішується застосуванням ліпофільних антиоксидантів. Однак до цього часу не знайдено умов, що забезпечують повну стабільність каротиноїдів, розчинених у харчових маслах.

Всі представлені каротиноїдні добавки натуральних і синтезованих каротиноїдів, як у порошкоподібній, так і в масляній формі, погано розчиняються у воді і для введення в цілий ряд харчових продуктів, за винятком жировмісних, вимагають спеціальної підготовки, а також особливих умов зберігання. Існуючі водорозчинні форми синтетичних добавок каротиноїдів мають слабку розчинність і диспергуємість, що ускладнює їх використання для збагачення консервованих продуктів з низьким вмістом β -каротину (соків та напоїв, що містять соки).

Аналіз даних літератури показав, що натуральні каротиноїди, що входять до складу водно-колоїдних розчинів рослинних соків, є більш стабільними, що визначається присутністю різних компонентів. В окремих випадках натуральні каротиноїди зберігаються навіть при ультрафіолетовому опроміненні через інгібуючу дію інгредієнтів соку. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів обробки рослинної сировини, що містить каротин, і розробка технологій, що дозволяють перевести натуральні каротиноїди у водорозчинну форму і отримати гідрофільні каротиноїдні добавки, які легко можна вводити в різні продукти харчування [13].



Проведений огляд даних літератури показав, що промислових технологій одержання натуральних каротиноїдних добавок із рослинної сировини, які є джерелами гідрофільних каротиноїдів, нині немає. Проте є глибокі наукові дослідження у цьому напрямі. Так, на базі ОНАХТ у рамках школи професора О. Т. Безусова професором Л. М. Тележенко було вперше запропоновано, науково обґрунтовано та реалізовано можливість використання соєвого та яєчного водорозчинних білків-носіїв для підвищення гідрофільних властивостей каротиноїдів морквяного соку за рахунок комплексоутворення та міжмолекулярної перебудови каротинових комплексів у процесі вилучення їх методом теплового удару при отриманні каротинового водорозчинного концентрату з моркви. Вміст β -каротину в новому концентраті з моркви у 6-9 разів вищий, ніж у концентраті, отриманому традиційним способом, що пояснюється підбором комплексоутворювача β -каротину та використанням такого технологічного прийому, як центрифугування. Показано доцільність застосування α -токоферолу для запобігання окисленню β -каротину при зберіганні готового концентрату при -18°C протягом 3-х місяців. З використанням нового водорозчинного β -каротинового концентрату були розроблені вітамінізовані соки: апельсиновий, персиковий та абрикосовий.

У рамках наукової школи професора Л. В. Капрельянця було розроблено технологію отримання водорозчинної форми лікопіну. Як сировину були використані томатні вичавки. Технологія полягає в екстрагуванні лікопіну гексаном з оброблених ферментними препаратами томатних вичавків, відгону гексану, змішуванні з розчином β -циклодекстрину виділеного лікопіну та сушінню готового продукту. Встановлено можливість використання отриманої водорозчинної форми лікопіну під час виробництва желе та фруктових напоїв [14, 15].

Результати наукових досліджень із розробки гідрофільних каротиноїдних добавок інших авторів у літературі відсутні [16].

Актуальність та доцільність розробки водорозчинної форми каротину викликана також отриманими новими даними про те, що жиророзчинна форма



β -каротину не є, як вважалося раніше, абсолютно нешкідливим. Останніми дослідженнями японських вчених було встановлено, що при руйнуванні олійної форми β -каротину утворюються канцерогенні та токсичні речовини. Тому в даний час у всьому світі гостро стоїть питання про небезпеку та недоцільність використання в харчовій та медичній промисловості масляних форм β -каротину. У зв'язку з цим актуальним є пошук способів переробки сировини, що містить каротин, які супроводжуються переходом жиророзчинної форми (ЖФ) каротиноїдів у водорозчинну.

1.5. Аналіз способів та технологій виробництва порошкоподібних рослинних добавок з овочів, що містять каротин, проблема збереження якості вихідної сировини за вмістом БАР при отриманні та зберіганні готових добавок

Серед консервованих продуктів із плодів та овочів особливе місце займають добавки у формі порошків. Їх традиційно використовують у міжнародній практиці як напівфабрикати високого ступеня готовності та біодобавок при виробництві продуктів у різних галузях харчової промисловості (консервної, кондитерської, харчоконцентратної, молочної, безалкогольної), а також в індивідуальному та масовому харчуванні. Добавки у формі порошків використовують при виробництві сухих дитячих поживних сумішей та напоїв; йогуртів та кефірів, морозива, желе, кремів, начинок для кондитерських та хлібопекарських виробів тощо. Широке застосування у міжнародній практиці добавки у формі порошків отримали завдяки своїм гарним смаковим властивостям, високій харчовій, а також біологічній цінності [17]. У них містяться натуральні вітаміни та інші БАР рослинної сировини (вітамін С, каротиноїди, фенольні сполуки, хлорофіли, терпеноїди), що сприяють зміцненню імунітету та збільшенню тривалості життя. Крім того, добавки у формі порошків у порівнянні з іншими консервованими продуктами мають



незначну масу, тривалі терміни зберігання без енерговитрат, хорошу транспортабельність, що не б'ється при зберіганні та транспортуванні тару.

В даний час у світовій практиці існують два загальноприйняті способи одержання добавок у формі порошків із плодів та овочів. Перший з них – сушіння пюре та соків (СПС), другий – механічний «тепловий» розмелювання (МТР) висушеної за допомогою різних сушок плодоовочевої сировини. Як показав аналіз даних літератури, найбільшого поширення у світовій практиці отримав перший спосіб, недоліком якого є значні втрати БАР, таких як: вітамін С, каротиноїди, хлорофіли, фенольні сполуки та ін., сублімаційні і т.д., або комбінацію декількох видів сушок (наприклад, спосіб сушіння «мікрофлейн»). При цьому найкращу якість мають порошкоподібні добавки, отримані із застосуванням сушіння сублімації, що дозволяє зберегти БАР вихідної сировини на 96...98 %. В даний час СС набула широкого поширення поки що тільки в найрозвиненіших країнах світу. У нашій країні застосування СС стримується необхідністю великих капіталовкладень.

Найбільшого поширення в міжнародній практиці набули більш доступні за ціною порошкоподібні добавки з пюре, у тому числі, з овочів, що містять каротин, розпилювальної сушки [18]. Лідером виробництва таких добавок є австрійська фірма «Draho», представництва якої, нині, є у багатьох країнах світу. Так, наприклад, на розпилювальних сушках фірми «Draho», продуктивністю 500 кг випареної вологи на годину, на території Німеччини виробляються основні обсяги порошкоподібних добавок із плодоовочевої сировини для Європи.

Також знайшли своє застосування на підприємствах харчової промисловості Європи порошкоподібні добавки із плодоовочевого пюре та пюре з різними видами добавок – наповнювачів, отримані з використанням вальцевих сушок французької фірми «Maгга». Добавки вальцевого сушіння у формі порошків з пюре КВО та плодоовочевої сировини використовують провідні підприємства Німеччини, Австрії, Франції також при виробництві сухих дитячих поживних сумішей та інших продуктів.



Сушінням пюре з каротинвмісної сировини (КВС), плодів та ягід у піноподібному стані «мікрофлейн» традиційно займаються підприємства великої компанії з виробництва порошкоподібних добавок «American Machine and Foundry Company» (США). Для цього свіжоприготовані пюре з плодів, ягід, овочів або розбавляють водою до вмісту сухих речовин 6 ... 8%, або змішують з різними наповнювачами (крохмалем, глюкозою та ін) і сушать за допомогою комбінування трьох видів сушок: контактної, конвективної та піносушки.

Незважаючи на те, що у світі широкого поширення набули порошкоподібні добавки, отримані першим способом – УПС, всі вони відрізняються невисоким вмістом БАР та короткими термінами зберігання. Справа в тому, що при виробництві порошкоподібних добавок із пюре та соків використовується велика кількість різноманітних способів обробки вихідної сировини. Так, на початку при отриманні пюре або соків застосовуються різні види механічної (чистка, різання, дроблення, протирання, гомогенізація), теплової (бланшування, варіння) обробки, після чого використовується також сушіння готових пюре. Всі зазначені види обробки рослинної сировини при виготовленні порошкоподібних добавок викликають біохімічні зміни, що призводять до зниження порівняно з вихідною (свіжою) сировиною, харчової та біологічної цінності кінцевого продукту. При цьому відбувається зменшення вмісту вітамінів, каротиноїдів, фенольних сполук, а також змінюється колір та аромат готових порошкоподібних добавок [19]. Так, наприклад, при отриманні пюре втрати вітаміну С становлять 20...40%, каротиноїдів - 10...15%. Приблизно такі ж втрати БАР відбуваються при сушінні пюре. Крім того, якість готових порошкоподібних добавок, отриманих першим способом, досить швидко втрачається в процесі зберігання. Так, наприклад, порошкоподібні добавки з КВС через три-чотири місяці зберігання знебарвлюються та втрачають А-вітамінну активність. У зв'язку з цим у світовій практиці в даний час гостро стоїть завдання пошуку способів обробки КВС, що дозволяють максимально зберегти БАР вихідної сировини, що призводять до стабілізації каротиноїдів при отриманні та зберіганні готових порошкоподібних добавок, що сприяють



подовженню термінів їх зберігання.

Проведений огляд даних літератури з отримання порошкоподібних добавок сушінням пюре і соків показав, що в Україні такі технології відсутні.

В Молдові та Україні, як показав аналіз літератури, вже понад 30 років проводяться широкомасштабні дослідження з другого способу одержання (МТР) порошкоподібних добавок з різних видів плодоовочевої сировини, у тому числі з овочів, що містять каротин, а також щодо розробки функціональних продуктів з їх використанням. У цьому напрямі працювали та працюють Молдовський НДІ харчової промисловості (Кишинів), Інститут технічної теплофізики НАНУ (Київ), Державний біотехнологічний університет, Фізико-технічний інститут низьких температур НАНУ (Харків), Національний університет харчових технологій (Київ), науково-виробнича фірма «ФШАР» (Харків), науково-виробниче підприємство «Кріас» (Харків), науково-виробниче підприємство «Кріокон» (Київ) та ін.

Так, у Молдавському НДІ харчової промисловості (Кишинів) під керівництвом А. А. Сіліч та Л. А. Бантиш за другим способом розроблена технологія отримання порошкоподібних добавок з овочів, зокрема з моркви, гарбуза, перцю солодкого, зеленого горошку, яка знайшла своє застосування у нашій країні, а й у міжнародної практиці. Технологія полягає в подрібненні на мікрмлині, призначеної для отримання цукрової пудри, висушених конвективним сушінням тунельного типу (при температурі 70 ° С протягом 5 годин) бланшованих гострим паром і розрізаних на часточки шириною 5 ... 7 мм овочів. Отримані добавки є порошками з дисперсністю до 500 мкм, що мають низьку відновлюваність (17,5...33,3 %). Їх якість за вмістом БАР вище якості порошоків, отриманих першим способом, але нижче якості вихідної (свіжої) сировини. Так, втрати вітаміну С залежно від виду вихідної сировини становлять від 23,3 до 75,6 %, каротину – від 15,2 до 63,6 %. Крім того, порівняно зі свіжою сировиною змінюються органолептичні показники (смак, колір, аромат) порошкоподібних добавок, оскільки при їх виготовленні утворюються продукти розпаду біологічно активних речовин та карамелізації. Гарантовані терміни



зберігання отриманих порошкоподібних добавок становлять 3 місяці.

Через 3 місяці зберігання забарвлення порошкоподібних добавок із КВС (гарбуз, морква, перець солодкий) знижується в 2,5 рази, вміст каротину при цьому зменшується на 65,7...76,3%. Такі низькі терміни зберігання порошкоподібних добавок з КВС і втрата ними кольору обумовлені ферментативним окисленням і неферментативними неокислювальними змінами, насамперед, барвників каротиноїдів, що відбуваються при підготовці, переробці, сушінні і подальшому зберіганні готових добавок. Неокислювальні зміни, що переважають при зберіганні готових порошкоподібних добавок з КВС, призводять до цис-транс-ізомеризації каротиноїдів. Як відомо, найбільш А-вітаміноактивною формою каротиноїдів є транс-форма, перш за все, найпоширенішого в природі каротиноїду β -каротину. За несприятливих умов каротиноїди можуть ізомеризуватися в менш активну цис-форму і продукт втрачає своє фарбування. При цьому каротиноїди, частина з яких має провітамінні властивості, можуть повністю або частково втратити свою здатність до перетворення на вітамін А.

У зв'язку з цим актуальним є вирішення проблеми та пошук шляхів стабілізації каротиноїдів, при розробці технології переробки, консервування та зберігання порошкоподібних добавок із КВС, що дозволяють максимально зберегти каротиноїди, аскорбінову кислоту та інші БАР вихідної сировини та мають тривалі терміни зберігання.

Проблема збереження натуральних каротиноїдів рослинної сировини та каротиноїдів мікробіологічного походження у порошкоподібних добавках та продуктах існує у всьому світі. Поки не знайдено вискоєфективних технологічних прийомів обробки КВС, а також не знайдено антиоксидантів для стабілізації каротиноїдів, як при виробництві порошкоподібних продуктів, так і запобігання їх окисленню в процесі зберігання вже готових порошкоподібних добавок і продуктів.

Перші успіхи у вирішенні цієї проблеми були зроблені у ХДУХТ (нині ДБТУ). У межах наукової школи проф. Р.Ю. Павлюк було вперше запропоновано



для стабілізації мікробіологічного β -каротину в порошкоподібних фітоконцентратах для напоїв імуномодулюючої дії використовувати екстракти-антиоксиданти з нетрадиційної лікарської та пряно-ароматичної рослинної сировини (кора дуба, корінь солодки, м'ята). Встановлено, що використання екстрактів-антиоксидантів з НЛПАРС дозволяє вдвічі збільшити термін зберігання порошкоподібних концентратів для напоїв (до 6 місяців) і зберегти при цьому β -каротин на 85%. Для стабілізації мікробіологічного β -каротину було запропоновано використовувати поєднання класичних антиоксидантів: аскорбінової кислоти і кверцитину. Було встановлено, що використання порошкоподібних фітоконцентратів для напоїв замість екстрактів з НЛПАРС в поєднанні з аскорбіновою кислотою і кверцитином дозволяє після 6 місяців зберігання зберегти β -каротин на 45%. Встановлено, що екстракти з НЛПАРС (кора дуба, корінь солодки, м'ята) при зберіганні збагачених мікробіологічним β -каротином порошкоподібних напоїв виявляють найвищі антиоксидантні властивості [20, 21].

В Україні знайшов широке застосування розроблений в ІТТФ НАНУ під керівництвом чл.-кор. НАНУ Ю. Ф. Снежкіна спосіб отримання порошкоподібних добавок з яблучної вичавки, а також каротинвмісних овочів (морква, гарбуз, перець солодкий, томати) за допомогою теплового конвективного сушіння та механічного теплового помелу, що традиційно використовується в кондитерській, харчоконцентратній та хлібопекарській промисловості. Порошкоподібні добавки, отримані цим способом, відрізняються високим вмістом цукрів (від 50 до 70%), мінеральних речовин, поліфенолів та низьким вмістом вітамінів та каротиноїдів. Розроблене фахівцями ІТТФ НАНУ вискоєфективне сушильне обладнання та цехи з виробництва порошкоподібних добавок з овочів та вичавків яблук було впроваджено на підприємствах України (Львівський овочесушильний комбінат, Дунаєвецький комбінат сушіння, ДП «Імпульс»), В'єтнаму, Китаю та ін.

У міжнародній практиці при отриманні порошкоподібних добавок за способом механічного «теплового» розмелювання знайшло широке



застосування сушіння у вакуумі при позитивних температурах +50...+55° С. В Україні на початку на базі Фізико-технічного інституту низьких температур НАНУ, а потім на базі науково-виробничої фірми «ФПАР» (Харків) під керівництвом лауреата Державної премії України Г. І. Максименка розроблено та впроваджено на низці підприємств України, Латвії вакуумні сушарки продуктивністю 100...200 кг завантаження по сировині. Порівняно з вихідною (свіжою) сировиною, якість отриманих з їх використанням плодово-ягідних та овочевих порошкоподібних добавок за вмістом БАР зберігається на 70...80 %.

Найбільш повне збереження якості вихідної (свіжої) сировини, насамперед, за вмістом БАР плодів та овочів при отриманні порошкоподібних добавок, як першим, так і другим способом, забезпечується використанням сублімаційного сушіння. На сьогоднішній день СС є загально визнаним найбільш прогресивним способом сушіння, що застосовується у міжнародній практиці. Порівняно з вихідною сировиною, якість висушених сублімаційною сушкою продуктів за вмістом БАР зберігається на 96...98 %. Сублімовані продукти легко поглинають вологу під час обводнення та є незамінними джерелами біологічно активних речовин у різні харчові продукти.

Однак, як показав аналіз даних літератури, із сублімованої плодовоовочевої сировини у світовій практиці порошкоподібні добавки, отримані за допомогою традиційного механічного «теплого» подрібнення, незважаючи на їхню високу якість, не виробляють. Справа в тому, що сублімовані плоди та овочі при традиційному механічному подрібненні комкуються і перетворюються на цукрову масу. Отримати з них порошки з використанням традиційного механічного теплового подрібнення практично неможливо. Тому в країнах далекого зарубіжжя сублімаційне сушіння використовують тільки при отриманні порошкоподібних добавок першим способом - при сушінні пюре та соків.

Вперше у міжнародній практиці (1982-1983 рр.) отримати порошкоподібні добавки із сублімованої плодовоовочевої сировини вдалося в Україні спільно фахівцям ХДУХТ (нині ДБТУ) та ФТІНТ НАНУ. У межах наукової школи проф. Р. Ю. Павлюк була розроблена та впроваджена у виробництво (на ряді



підприємств Латвії) кріогенна технологія подрібнення сублімованих фруктів, ягід, овочів, пряно-ароматичної та лікарської рослинної сировини та отримання дрібнодисперсних (ДД) порошків. Відмінною особливістю технології є застосування кріогенного подрібнення з використанням рідкого азоту (1,5...2,5 кг на 1 кг порошку) як холодоагента та інертного середовища. Технологія є безвідходною, вона повністю виключає теплову дію на рослинну сировину і дозволяє отримати високодисперсні порошкоподібні добавки, розмір частинок яких менший за традиційні порошки в 100-200 разів (це нове покоління порошків). При дегустації відновлених із цих напоїв частинки порошкоподібних добавок не відчуваються і не викликають плин у роті. Кріогенна технологія ДД порошкоподібних добавок дозволяє не тільки зберегти всі вітаміни та інші БАВ вихідної (свіжої) сировини, а й отримати порівняно з вихідною сировиною біологічно збагачений кінцевий продукт. Вперше розкрито механізми збагачення при КП та механоактивації.

Порошкоподібні добавки із сублімованої плодоовочевої сировини вдалося також отримати спеціалістам НУХТ (Київ). Під керівництвом академіка І. С. Гулого та професора Г. А. Сімахіної (1997-1998 рр.) була розроблена дезінтеграторна технологія подрібнення сублімованої рослинної сировини (яблук, смородини, цитрусових, топінамбуру, амаранту), що дозволяє отримати в порівнянні з вихідним) сировиною біологічно збагачені порошкоподібні добавки [22].

Фахівцями НВП «Кріас» під керівництвом Ю. Л. Гальчинецької були отримані кріопорошки з календули, які знайшли застосування як барвники для хлібопекарської та кондитерської промисловості.

Незважаючи на високу біологічну цінність продуктів, кріогенна, а також дезінтеграторна технології виробництва високодисперсних порошкоподібних добавок із сублімованої рослинної сировини в Україні гідного застосування поки не знайшли. Основна причина – відсутність необхідного фінансування для створення в країні достатньої технічної бази з виробництва доступного за ціною рідкого азоту (для кріогенної технології), а також створення промислового



дезінтеграторного обладнання для харчової галузі.

У зв'язку з цим актуальним, в даний час, є пошук технологічних прийомів та способів обробки рослинної сировини, що дозволяють максимально зберегти якість свіжої (вихідної) рослинної сировини, насамперед, за вмістом біологічно активних речовин (вітаміну С, каротиноїдів, фенольних сполук та ін.), з метою вдосконалення існуючих або розробки нових технологій одержання нового покоління порошкоподібних добавок. Нові добавки в порівнянні з традиційними порошкоподібними добавками повинні мати ряд переваг:

- мати мінімальну зміну якості та мінімальні втрати БАР вихідної (свіжої) вихідної рослинної сировини при виготовленні;

- мати більш тривалі терміни зберігання (щонайменше 6 місяців);

- мати високу засвоюваність і використання їх як збагачувачів БАР у раціонах харчування населення;

- мати у воді хорошу розчинність і відновлюваність, не випадати при розчиненні в осад;

- мати розміри частинок, які при дегустації відновлених з них напоїв не відчуваються в роті, а для цього, мабуть, мати розміри частинок у десятки та сотні разів менші від розмірів частинок традиційних порошоків (до 250 ... 500 мкм).

В роботі при розробці технологій каротиноїдних дрібнодисперсних порошкоподібних добавок як технологічний прийом, що дозволяє стабілізувати каротиноїди при зберіганні добавок з КВС, було запропоновано використовувати введення інших рослинних добавок у формі екстрактів-антиоксидантів з натуральних прянощів та лікарської рослинної сировини.

1.6. Аналіз асортименту та технологій виробництва рослинних добавок у формі пюре та паст з каротинвмісних овочів

До продуктів, що спричиняють на організм людини потенційну оздоровчу



дію, можна віднести продукти, до складу яких входять рослинні добавки у формі пюре і паст з плодоовочевої сировини (джерел натуральних вітамінів та інших БАР, що мають оздоровчу дію), отримані за технологіями, що дозволяють максимально зберегти біологічний потенціал сировини.

Традиційно рослинні добавки у формі пюре та паст використовують як плодово-овочеву основу при виробництві соків з м'якоттю, нектарів, морсових безалкогольних напоїв, соусів, приправ, пюреподібних продуктів дитячого та дієтичного харчування (в консервній галузі); як наповнювачі у сирні вироби, кисломолочні напої, морозиво (у молочній промисловості); як біодобавки та барвники-наповнювачі у креми, драже, пастилу, зефір, тісто, збивні маси і т.д. (у кондитерській та хлібопекарській промисловості), а також як збагачувальні добавки в масовому та індивідуальному харчуванні. Застосування рослинних добавок дозволяє знизити калорійність продуктів і підвищити вміст біологічно активних речовин [23].

Рослинні добавки у формі пюре, отримані за традиційною технологією, є однорідною рівномірно протертою масою розм'якшених пропарюванням або бланшуванням плодів, ягід, овочів. У готовому натуральному пюре вітчизняного чи зарубіжного виробництва контролюють вміст розчинних сухих речовин (BRIX, °), яке в залежності від виду вихідної сировини становить: 6...9 % (пюре із полуниці, агрусу, шпинату, щавлю), 8...11 % (пюре з груш, гуави, гарбуза, томатів, солодкого перцю, журавлини, малини, ожини), 10...14 % (пюре з яблук, абрикосів, моркви, вишні, сливи, дині, персика, ананаса, ківі), 14...17 % (пюре з маракуї, манго), 21 ... 25% (пюре з банана) [24].

При уварюванні (або концентруванні під вакуумом) пюре без цукру та консервантів одержують рослинні добавки у формі паст. Найбільшого поширення серед них набули томатні пасти із вмістом сухих речовин 25, 30, 35 та 40 %. Окрім них, в даний час у всьому світі на обладнанні томатних ліній також виробляють натуральні плодові пасти з яблук, груш, слив, полуниці, ожини, малини, персиків, винограду та їх сумішей. Вміст у пастах розчинних сухих речовин залежно від виду вихідної сировини становить: 20...22 % (для



груші, полуниці, журавлини, малини), 20...32 % (для яблук), 28...30 % (для вишні, червоної та чорної смородини), черешні, чорниці), 60% (для винограду).

Асортимент рослинних добавок у формі пюре та паст, що виробляються з сировини, що містить каротин, в Україні обмежується виробництвом:

- томатних паст із вмістом розчинних сухих речовин 25, 30, 35 та 40 %, які використовують при виготовленні овочевих, м'ясних, рибних консервів, соусів, соків та напоїв, а також вводять у рецептури перших, других страв у масовому та індивідуальному харчуванні;

- гарбузово-, морквяно- та томатно-яблучної овочefруктових паст (з вмістом розчинних сухих речовин 25 і 30% та співвідношенням мас овочевої та плодової частини 1 : 1), які використовують переважно у кондитерській промисловості при виробництві мармеладу, цукерок, начинок для карамелі, і отримують шляхом концентрування (випарювання) овочefруктового пюре, підкисленого лимонною кислотою;

- збагачених вітамінних добавок (морквяний та гарбузовий медок), що мають вміст розчинних сухих речовин не менше 45%, каротину – 2...5 мг 100 г, рН 3,5...4,2, і являють собою уварену суміш пюре з цукром з додаванням лимонної кислоти;

- пюре з окремих видів каротинвмісної плодоовочевої сировини (включаючи моркву, гарбуз, томати, перець солодкий) та їх сумішей, які використовують як напівфабрикати при виробництві консервованих продуктів для дитячого та дієтичного харчування, соків та напоїв [25].

При оцінці якості готових пюре і паст, у тому числі, з сировини, що містить каротин, показав, що основна частина вітчизняних виробників, а також виробники ближнього і далекого зарубіжжя пред'являють вимоги до зовнішнього вигляду продукту, його мікробіологічних показників. При контролі фізико-хімічних показників насамперед нормують вміст розчинних сухих речовин, а також рН або органічних кислот, вміст мінеральних домішок, але в більшості випадків не регламентують вміст вітамінів та інших БАР, що визначають біологічну цінність та оздоровчу дію продуктів. Втрати вітамінів та



інших біологічно активних речовин при виробництві пюре та паст з плодоовочевої сировини, отриманих з використанням класичних технологій залежно від виду сировини та БАР, становлять від 20 до 80 % при тепловій обробці, подрібненні, гомогенізації, заморожуванні, а також при зберіганні вже готових продуктів. У зв'язку з цим актуальним є розробка технологій та пошук технологічних прийомів, що дозволяють максимально зберегти якість вихідної сировини насамперед за вмістом БАР.

У цьому напрямі у ХДУХТ (нині ДБТУ) у рамках наукової школи професора Р. Ю. Павлюк було вивчено вплив низькотемпературного подрібнення на активність окисних та гідролітичних ферментів залежно від швидкості заморожування. Показано, що при низькотемпературному подрібненні плодів, ягід та овочів, заморожених з використанням традиційних методів заморожування до температури $-18...-25^{\circ}\text{C}$, відбувається значна активація окисних ферментів (у 4-4,5 рази вище, ніж у вихідній сировині). Вперше встановлено, що застосування криогенного «шокового» заморожування з використанням високих і надвисоких швидкостей до температури не вище -35° , призводить до повної інактивації окисних і гідролітичних ферментів. Отримані результати досліджень послужили основою при розробці технології наноструктурованих пюре з плодів, ягід, овочів (яблука, лимони, апельсини, журавлина, чорноплідна горобина, суниця, часник, топінамбур, корінь селери, корінь хрону та ін.), яка включає криогенне заморожування (до -35°C) з використанням газоподібного або рідкого азоту та низькотемпературне подрібнення (при $-10 \dots -15^{\circ}\text{C}$), що дозволяє не тільки зберегти БАР вихідної сировини, але і отримати пюре з принципово новими споживчими властивостями. Так, біологічна цінність пюре з плодів, ягід, овочів, отриманих за новою технологією, за вмістом низькомолекулярних БАР у 2-4 рази вище, ніж у вихідній сировині, за рахунок їх переходу із зв'язаного з біополімерами стану у вільний. Крім того, від 40 до 60% біополімерів вихідної сировини при отриманні пюре за новою технологією переходять у більш біодоступний стан, руйнуючись до своїх мономерів – низькомолекулярних сполук (амінокислот, моноцукрів,



галактуронової кислоти та ін.). Нові пюре мають високі технологічні властивості і рекомендовані авторами для використання як збагачувальні добавки в різні продукти харчування, а також як напівфабрикати для отримання з них нового покоління натуральних соків і сокових напоїв, що відрізняються високим вмістом вітамінів та інших БАР.

Проведено огляд даних літератури про вплив різних факторів на збереження БАР при виробництві та зберіганні пюре та паст з сировини, що містить каротин. На сьогоднішній день у літературі є розрізнені, уривчасті дані вчених.

Розглянемо деякі з них. У рамках наукової школи професора Р. Ю. Павлюк за участю професора О. І. Черевка в кандидатській дисертації професора В. В. Погарської на прикладі моркви було вперше показано, що використання гомогенізації дає можливість підвищити якість пастоподібних добавок з моркви за рахунок процесів механоактивації, які призводять до додаткового переходу низькомолекулярних біологічно активних та харчових речовин із пов'язаного з біополімерами стану у вільний. Показано, що порівняно зі свіжою морквою в гомогенізованому пюре, отриманому з бланшованої моркви, спостерігається суттєве збільшення концентрації низькомолекулярних БАР та харчових речовин: (β -каротин, аскорбінова кислота, розчинний пектин, органічні кислоти, аміний азот) та зменшення масової частки клітковини. Його якість наближається до якості пюре, отриманого за КП. Крім того, було вивчено вплив термообробки на вміст β -каротину та аскорбінової кислоти моркви та гомогенізованого пюре з неї. Показано, що на відміну від аскорбінової кислоти, для якої спостерігається зниження вмісту залежно від температури та тривалості термообробки, для β -каротину характерне збільшення концентрації при бланшуванні моркви, а також збільшення масової частки при термообробці пюре. Механізм збільшення концентрації бета-каротину при термообробці був пояснений переходом частини його молекул із пов'язаного з біополімерами (зокрема з крохмалем) стану у вільний, який кількісно фіксується хімічними методами. Перехід викликаний ослабленням та деградацією зв'язків між низькомолекулярним β -каротином та крохмалем під дією термообробки при



впровадженні води в крохмаль, його набухання та клейстеризації. Після зростання концентрації β -каротину при термообробці протягом 60 хвилин стабілізується, потім починається повільне зниження його вмісту. Отримані результати були підтверджені та доповнені методом спектрального аналізу. Показано, що теплова обробка пюре, гомогенізація та термообробка пюре призводять не тільки до зростання концентрації β -каротину, що знаходиться у вільній формі, але й до зростання кількості його молекул, які перейшли з транс- в цис-конфігурацію, про що свідчить зсув спектру в бік коротких довжин хвиль і поява додаткового максимуму в УФ області при 330 нм.

На базі ХДУХТ (нині ДБТУ) під керівництвом професора А. А. Дубініної розроблені технології паст, соусів, напівфабрикатів з різних видів рослинної сировини (включаючи каротинвмісні), масова частка контамінантів у яких вище ГДК. При цьому проведено пошук технологічних прийомів обробки сировини з метою зниження вмісту шкідливих речовин до допустимих меж з паралельною стабілізацією натурального кольору та збереженням КР та інших БАР вихідної сировини.

Так, для КВС (морква, гарбуз, томати) технологічний прийом обробки полягає в термообробці попередньо підготовленої КВС у підкислених лимонною кислотою відварах листя рослин (вишня, чорна смородина, м'ята перцева, меліса) або дикорослих ягід (шипшина), до складу яких входять речовини, що мають антиоксидантні властивості (поліфенольні, тіолові сполуки, аскорбінова кислота). На думку авторів, порівняно з традиційними способами термообробки (бланшування та варіння) у воді, запропонований технологічний прийом не тільки сприяє зниженню вмісту контамінантів до допустимих меж, а також призводить до стабілізації кольору, більшого збереження каротиноїдів, втрати яких нижче 1,8- 2 рази та інших БАР. Для кожного виду зазначеної КВС було підібрано оптимальні режими обробки.

Як відомо, наявність у каротиноїдах системи сполучених подвійних зв'язків зумовлює цис-транс-ізомеризацію. За даними літератури, у більшості рослинних джерел каротиноїди існують у вигляді трансізомерів, що володіють мінімальною



внутрішньою енергією, і тому є найбільш стабільними [26].

При опроміненні сонячним, ультрафіолетовим світлом, а також при нагріванні трансізомери можуть перетворюватися на цисізомери. Цис-транс-ізомеризація впливає на біологічну активність та спектральні характеристики молекул каротиноїдів. Розчини КР в органічних розчинниках при спектрофотометричних дослідженнях дають характеристичні смуги поглинання, переважно, у видимій області спектра. Каротиноїди поглинають світло в синьо-фіолетовій області спектру і мають три максимуми при 422...428, 444...450 і 472...484 нм, положення яких визначається, головним чином, кількістю подвійних зв'язків. Зміна конфігурацій каротиноїдів з транс-цис-форму супроводжується появою додаткового абсорбційного максимуму в ультрафіолетовій області при 320 ... 380 нм.

Методом спектрального аналізу було вивчено вплив режимів заморожування паст з моркви та гарбуза на збереження структури каротиноїдів. Частковий перехід КР з транс- в цис-форму визначали за появою на спектрі поглинання екстрактів (в етиловому спирті та ксилолі) досліджуваних зразків додаткового піку в УФ області при $\lambda=340$ нм. При цьому мірою часткового переходу каротиноїдів в цис-форму вважали відношення (E340/E425), що дорівнює відношенню інтенсивності поглинання в додатковому максимумі E 340 в УФ області до інтенсивності поглинання в центральному максимумі E 425, характерному для каротиноїдів в транс-формі. Показано, що при швидкому заморожуванні паст (зі швидкістю 200° С/хв) відношення E340/E425 не змінюється і зберігають КР свою структуру. Встановлено, що при повільному заморожуванні паст з моркви та гарбуза (зі швидкістю 2° С/хв) відбувається зміна структури каротиноїдів за рахунок транс-цис-ізомеризації. Порівняно зі свіжоприготовленими пастами відношення E340/E425 збільшується: у морквяній пасті з 0,050 до 0,065, у пасті з гарбуза з 0,025 до 0,037. Зміна структури КР при повільному заморожуванні, на думку авторів, зумовлена зростанням кристалів льоду, а також концентруванням розчинених речовин у вигляді включень, що не кристалізувалися, що призводить до термохімічного ініціювання реакцій,



здатних змінити форму каротиноїдів.

Крім того, показано, що при зберіганні протягом 6 місяців паст з моркви та гарбуза у замороженому стані відбувається зниження вмісту каротиноїдів. Кращому збереженню каротиноїдів сприяє зберігання паст в рідкому азоті в порівнянні зі зберіганням при температурі -18°C .

На підставі представлених даних можна зробити висновок, що асортимент рослинних добавок з овочів, що містять каротин, в Україні обмежений. Традиційні технології отримання пюре та паст призводять до значних втрат каротиноїдів та інших БАР, які становлять залежно від виду вихідної сировини та БАР від 20 до 80 %. Наявні в науковій літературі дані про вплив різних факторів на збереження каротиноїдів та інших БАР при виробництві та зберіганні пюре та паст з КВС мають несистематизований розрізнений характер. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів обробки, а також розробка технологій одержання каротиноїдних пастоподібних добавок, що дозволяють максимально зберегти та використовувати біологічний потенціал сировини (за вмістом у ньому каротиноїдів та інших БАР) при виробництві та зберіганні готових добавок.

В роботі при отриманні пастоподібних і порошкоподібних каротиноїдних добавок з КВС в якості технологічних прийомів, що дозволяють максимально розкрити біологічний потенціал сировини, насамперед за вмістом каротиноїдів, запропоновано використовувати теплову обробку свіжих КВС, гомогенізацію пюре або ДД подрібнення в кульовому млині пюре з них), а також теплову обробку гомогенізованого пюре. При отриманні заморожених добавок із КВС запропоновано використовувати поєднання заморожування КВС та низькотемпературного подрібнення.



1.7. Шляхи вдосконалення технологій отримання дрібнодисперсних порошків та паст з використанням перспективних способів подрібнення, що призводять до процесів механоактивації

Одним з основних технологічних прийомів, що використовуються в роботі, при розробці технологій каротиноїдних дрібнодисперсних порошкоподібних і пастоподібних добавок є застосування перспективних способів подрібнення, що призводять до процесів механоактивації, в результаті яких подрібнений продукт набуває нових властивостей.

Даний розділ присвячено огляду даних літератури щодо впливу ступеня подрібнення (або ступеня дисперсності) на властивості подрібнених матеріалів, які стали початком розвитку нового напрямку науки і техніки, пов'язаного із застосуванням процесів механодеструкції та механоактивації зі збільшенням ступеня дисперсності подрібнених матеріалів. В даний час перспективні способи дрібнодисперсного подрібнення вже знайшли широке застосування в металургійній, лакофарбовій, авіаційній, текстильній, хімічній, будівельній галузі та ін. Розглянуто приклади переваг застосування процесів механоактивації на практиці при подрібненні металів, мінеральних речовин. Наведено огляд основних методів подрібнення, що дозволяють отримати нову якість продуктів. Особливу увагу приділено огляду результатів фундаментальних та прикладних досліджень вчених низки наукових шкіл, які займаються процесами механоактивації при отриманні тонкодисперсних порошків та гомогенних паст у харчовій галузі.

Порошки та пасту відносяться до дисперсних систем. Якість готових порошків та паст багато в чому залежить від ступеня подрібнення речовини на окремі частинки. Проведений огляд даних літератури показав, що у кожній галузі промисловості, під час роботи з дисперсними системами застосовують свою внутрішньогалузеву класифікацію за рівнем дисперсності. Найбільш загальна з них включає наступні 4 класи:

- 1) 1...100 нм – нанорозмірні чи ультрадисперсні системи;



2) 100 ... 1000 нм (або 1 мкм) - високодисперсні або субмікронні;

3) 1...10 мкм – системи з частинками мікронних розмірів (при цьому дисперсні матеріали з розміром частинок від 100 нм до 10 мкм, тобто належать до другого та третього класів, прийнято називати тонкодисперсними);

4) 10 ... 1000 мкм (або 1 мм) – дисперсні матеріали різної крупності (10...200 мкм – середньодисперсні, 200...1000 мкм – грубодисперсні).

Чим більший ступінь дисперсності, тим більше сильний вплив необхідно додати до матеріалу, що обробляється. Це з тим, що із зменшенням розмірів частинок їхнього подрібнення потрібна дедалі більша концентрація енергії, й у отримання ультрадисперсних порошків потрібна енергія порівнянна з енергією в лазерних чи плазмових системах. На сьогоднішній день найкращий результат подрібнення, отриманий у світовій практиці, становить 30 нм. Однак зазначений ступінь подрібнення матеріалів, як і подрібнення до 100 нм в даний час не знайшли застосування через економічну недоцільність. Тонкодисперсні порошки, що застосовуються у світовій практиці при подрібненні металів, мінералів, кераміки, мають розміри частинок до 500 нм. Такі порошки використовують, наприклад, в металургії, де поряд з ультратонкими порошками (з розміром частинок до 500 нм), застосовують ще порошки 4 груп (за ступенем дисперсності): дуже тонкі (500 нм ... 10 мкм), тонкі (10 ... 40 мкм), середньої крупності (40 ... 150 мкм) і грубі (150 ... 500 мкм). У харчовій промисловості традиційно використовують: порошки (максимальний розмір яких становить 250...300 мкм), грубодисперсні пюре (до 800 мкм, отримані на здвоєній протиірчній машині, і до 500 мкм - на будованій), тонкодисперсні (або гомогенізовані) пюре (до частинок 20 ... 30 мкм).

Ступінь дисперсності порошків і паст, що застосовуються переважно як добавки в різних галузях промисловості, до середини ХХ століття традиційно розглядали як показник, що відповідає за рівномірність подальшого розподілу в готовому продукті порошкоподібних або пастоподібних добавок, що вводяться в нього, з метою поліпшення тих чи інших властивостей. У 50-х роках минулого століття на стику фізики, матеріалознавства, хімії, біології та медицини були



виявлені нові ефекти, що виразно виявляються при збільшенні ступеня дисперсності (або ступеня подрібнення) неорганічних матеріалів. Так, наприклад, при подрібненні металів і мінералів (твердих тіл) було встановлено, що в міру зменшення розмірів частинок властивості отриманих порошків істотно змінюються. Існує думка, що при розмірі частинок менше 0,5 мкм перестають працювати закони класичної фізики та набирають чинності закони квантової механіки. Встановлено, що при збільшенні ступеня подрібнення відбувається механічна активація, яка проявляється у збільшенні реакційної здатності твердих речовин, прискоренні хімічних реакцій (як між твердофазними компонентами, так і між твердими та рідкими), спостерігаються зміни складу та будови подрібненої речовини. Показано, що коли розміри частинок подрібненої речовини стають сумірними з елементарним атомним осередком, відбувається зміна хімічної активності та фізико-хімічних властивостей (аморфізація, підвищена розчинність, розчинність нерозчинних речовин тощо) отриманих порошків. Переважна більшість нових фізичних явищ, що відбуваються з об'єктами, що мають нанорозміри, вчені пояснюють хвильовою природою частинок, поведінка яких підпорядковується законам квантової механіки.

Нові ефекти, виявлені при збільшенні ступеня дисперсності подрібнених матеріалів, стали початком для розвитку нового наукового напрямку, що має перспективне прикладне значення для багатьох галузей промисловості, медицини, сільського господарства, оборонної техніки та започаткували новий етап розвитку науки і техніки, який полягає у зниженні розмірів частинок подрібнених матеріалів, трансформації технологій та пристроїв від макро- та мікро- до наномасштабів. Застосування процесів механоактивації зі збільшенням ступеня дисперсності подрібнених металів та мінералів дозволило отримати:

- нанопорошки тугоплавких металів та кераміки, використання яких як добавки при литті металів та сплавів сприяє підвищенню їх міцності та зносостійкості у 2-3 рази;

- нанокристалічні порошки оксидів металів, кераміки, діоксиду кремнію, що застосовуються під час створення композиційних матеріалів, напівпровідників,



сплавів для авіаційної промисловості;

- нанопорошки для порошкової металургії;
- пластмаси з поверхнею, що не подряпується;
- будівельні наноматеріали та активні мінеральні нанопігменти, у тому

числі, самоочисні фарби;

- перламутрові нанопігменти для іграшок, лакофарбових матеріалів;

- просочення з наночастинками діоксиду кремнію для надання одягу та текстильних матеріалів водовідштовхувальних та грязевідштовхувальних властивостей;

- наноструктуровані кварцові мікропорошки, що чистять (при контакті з водою на мікрочастинках кварцу виникає шар нанокремнієвого гелю, що володіє м'яким миючим ефектом).

Досягти високого ступеня дисперсності, а також подрібнити матеріали, які не піддаються звичайним методам помелу, вперше у світі вдалося з використанням криогенного подрібнення. Наприкінці 60-х – на початку 70-х років минулого століття в США, країнах Західної Європи, Японії, Німеччини, Україні стали широко застосовувати технологію криогенного подрібнення при переробці гуми, автопокришок, пластмас, каучуку, клейких смол та інших матеріалів, які мають високу чутливість до дії високих температур. При використанні традиційних режимів подрібнення відбувається нагрівання, і такі матеріали швидко розм'якшуються, що унеможливує їх подрібнення з використанням традиційних режимів обробки. Криогенне подрібнення дозволяє подрібнити термочутливі матеріали, оскільки його проводять після попереднього охолодження подрібнюваних матеріалів до стану крихкості. Переваги КП знайшли своє застосування у фармацевтичній (при подрібненні лікарських рослин), харчовій галузі (при подрібненні шоколаду та какао-бобів) та ін. газоподібний азот або двоокис вуглецю.

В останні 30 років у харчовій промисловості знаходять застосування млини тонкого помелу та механічні активатори, що дозволяють забезпечити глибшу переробку сільськогосподарських продуктів без застосування низьких



температур. Проведений аналіз даних літератури показав, що досягти високого ступеня дисперсності матеріалів, що супроводжується процесами механоактивації, при переробці металів, мінералів, а також харчової сировини можна шляхом інтенсивного подрібнення в спеціальних агрегатах «тонкого» помелу, які використовують кілька основних методів подрібнення матеріалів – метод роздавлювання, стирання та розколювання, а також сукупність перерахованих методів. У світовій практиці для інтенсивного подрібнення без застосування криогенного подрібнення найчастіше використовують кульові млини, що працюють за методом стирання, а також дезінтегратори, подрібнення в яких засноване на методі розколювання вільним ударом.

В даний час в харчовій промисловості застосовують млина «тонкого» помелу (або механічні активатори), що дозволяють забезпечити глибоку переробку сільськогосподарської сировини і подрібнити сухий продукт надтонку пудру, що має розміри частинок до 5 ... 10 мкм. Встановлено, що при крупності помелу до 5 мкм подрібнена рослинна сировина при додаванні води миттєво перетворюється на гель. Тобто подрібнення до частинок розміром 5 мкм призводить до того, що рослинні порошки набувають властивостей желеутворювачів.

Млини тонкого помелу (або механічні активатори) до частинок розміром 5...10 мкм застосовують при подрібненні разом з оболонками зерен ячменю, проса, вівса, пшениці, гречки та одержанні з них борошна цільного дієтичного, при подрібненні висушеного соєвого шроту, морських водоростей фокусу), при отриманні тонкомолотих спецій (гірчичний порошок, перець чорний, кориця та ін.), ванільного цукру (пудра) та ін. (в консервній галузі), киселі (в харчоконцентратній промисловості), молочні продукти, продукти для дитячого, дієтичного харчування та ін.

Процесами механоактивації при отриманні тонкодисперсних порошоків та паст у харчовій галузі займаються вчені низки наукових шкіл.

Так, фундаментальними та прикладними дослідженнями процесів механоактивації при криогенному та альтернативних йому видах подрібнення (із



застосуванням кульового та вібраційно-кульового млинів) різних видів традиційної та нетрадиційної рослинної сировини, продуктів бджільництва, займаються понад 30 років вчені ХДУХТ (нині ДБТУ) (Харків) у рамках наукової школи Р.Ю. Павлюк. Комплексними дослідженнями з використанням хімічних, спектроскопічних, мікробіологічних методів досліджень встановлено, що використання криогенного подрібнення із застосуванням рідкого або газоподібного азоту забезпечує не тільки повне збереження низькомолекулярних біологічно активних та поживних речовин, але й призводить до ефекту «збагачення» отриманого продукту. низькомолекулярними БАР та поживними речовинами. Розроблено ряд технологій дрібнодисперсних порошків, які в порівнянні з традиційними мають розмір часток у десятки разів менше, розчинність більша, а засвоюваність живими організмами 2-3 рази вище. Показано, що за вмістом низькомолекулярних БАР (у перерахунку на абсолютно суху речовину) якість порошків, отриманих з використанням процесів механоактивації (при криогенному та альтернативних видах подрібнення) перевищує якість вихідної рослинної сировини в 1,2-2,0 рази (залежно від виду сировини), а також перевершує якість кращих вітчизняних та зарубіжних аналогів. Розкрито механізм отриманого ефекту «збагачення», який полягає в деструкції комплексів низькомолекулярних БАР (аскорбінової кислоти, антоціанів, катехінів та ін.) та поживних (амінокислот, моносахарів та ін.) речовин з біополімерами (білки, целюлоза, пектин), фенольними а також механо- та кріодеструкцією частини біополімерів (від 30 до 50 %) до низькомолекулярних складових (амінокислот, моноцукорів, галактуронової кислоти та ін.). Деградація зв'язків відбувається у найбільш лабільних ланках ланцюга біополімерів, а також їх комплексів із низькомолекулярними БАР та поживними речовинами.

На основі дрібнодисперсних порошків криогенного подрібнення розроблено низку продуктів, оздоровчу дію яких підтверджено результатами медико-біологічних досліджень, проведених в Інституті медичної радіології (Харків). Спільно з фахівцями ФТІНТ НАНУ, ЦКТБ Центросоюзу колишнього СРСР,



НВФ «Фіпар», НВФ «Кріас» розроблено та впроваджено у промисловість на підприємствах Латвії, України вискоєфективне обладнання, пріоритет якого підтверджено низкою авторських свідоцтв та патентів для отримання дрібнодисперсних порошків різних видів традиційної, нетрадиційної рослинної сировини, продуктів бджільництва, одержаної з використанням ефекту механоактивації. Робота «Створення та впровадження прогресивних технологій та ефективного обладнання для отримання нових функціональних оздоровчих харчових продуктів», до якої увійшли результати досліджень, розробка та впровадження у виробництво нових прогресивних способів та технологій консервування та переробки (у тому числі з використанням процесів механоактивації, механодеструкції) різних видів традиційної, нетрадиційної рослинної сировини та продуктів бджільництва та створення ефективного обладнання (у тому числі, для криогенного подрібнення) для отримання перших вітчизняних функціональних оздоровчих продуктів у формі дрібнодисперсних порошків та гомогенних паст, що дозволяють не тільки зберегти всі вітаміни та інші низькомолекулярні біологічно активні та поживні речовини вихідної сировини, але й які призводять до їх повного вилучення з сировини, до ефекту «збагачення» ними кінцевого продукту (в 1,2-2 рази), кращої засвоюваності організмом (у 2-3 рази вище порівняно з вихідною сировиною) та їх використання при виготовленні продуктів харчування для підвищення імунітету в 2006 р. були удостоєні Державної премії України у галузі науки та техніки.

У рамках наукової школи професора Р. Ю. Павлюк було встановлено мінімальний розмір частинок, до якого необхідно проводити подрібнення при отриманні дрібнодисперсних порошків, при якому ефект механоактивації при механодеструкції супроводжується ефектом «збагачення» продукту низькомолекулярними біологічно активними та поживними речовинами, але при цьому ще не відбуваються деструктивні процеси, пов'язані з утворенням вільних окисних радикалів, речовин невідомої природи, поява яких можна помітити візуально щодо зміни кольору, погіршення товарного вигляду продукту.

Вивченням впливу криогенного подрібнення під час переробки рослинної



сировини займалися також у невеликому обсязі фахівці Науково-дослідного та конструкторсько-технологічного інституту холодильної промисловості. Зокрема, було вивчено вплив криогенного подрібнення та збереження у замороженому подрібненому стані на якість часнику та органолептичні показники продуктів, отриманих з його використанням. Встановлено, що при зберіганні в замороженому стані криогенно-подрібнений часник зберігає свою якість (органолептичні властивості) протягом тривалого часу. Показано, що використання при виготовленні різних продуктів харчування криогенно-подрібненого часнику сприяє отриманню продуктів, що відрізняються покращеними смаковими властивостями та ароматом. При цьому не було запропоновано механізму процесів, викликаних застосуванням криогенного подрібнення на органолептичні показники часнику та продуктів з його використанням.

Процесами механоактивації у харчовій промисловості при дезінтеграторному подрібненні (ДП) займаються переважно вчені НУХТ (Київ). Це, насамперед, роботи наукової школи професора Г. А. Сімахіної, що розглядає процеси механоактивації при дезінтеграторному подрібненні неорганічних речовин, що використовуються як адсорбенти у цукробуряковому виробництві, а також дезінтеграторне подрібнення при переробці окремих видів сублімованої сировини. Відомі роботи наукової школи професора Л. В. Кислої, що розглядає можливість безвідходного ДП різних видів традиційної та нетрадиційної рослинної сировини при отриманні пюреподібних продуктів. Крім того, є поодинокі пошукові роботи вчених низки підприємств харчової галузі України.

Розглянемо основні результати наукових досліджень з вивчення процесів механоактивації при ДП різних видів рослинної сировини та матеріалів, що використовуються у харчовій промисловості.

Встановлено, що дезінтеграторне подрібнення зерна до частинок з середнім розміром 250 мкм при виробництві спирту дозволяє виключити операцію розпарювання під тиском, знизити витрату пари на 60%, скоротити на 1/2 кількість цукрівних матеріалів, зменшити час зброджування суслу до 16-18



годин, знизити накопичення а також збільшити вихід спирту на 3%.

При виготовленні пива використання механічно обробленого ячмінного солоду до частинок розміром близько 30 мкм дозволяє інтенсифікувати процес в 1,8 рази і збільшити вихід екстракту.

При виготовленні вина використання інтенсивного подрібнення виноградного суслу призводить до збільшення абсолютного виходу якісного суслу, збагачення його летючими компонентами і, як наслідок, поліпшення його специфічних органолептичних показників.

При виготовленні безалкогольних напоїв з плодовою м'якоттю, пюреподібних плодоовочевих продуктів, високодисперсних паст і концентратів використання ДП свіжої традиційної, нетрадиційної (кавбуз) плодоовочевої сировини, цитрусових разом з шкіркою, насінням, кісточками призводить до руйнування рослинних речовин у засвоювану форму. При швидкості обертання роторів 200 с⁻¹ від 18 до 20% клітковини (целюлози та геміцелюлози) перетворюються на глюкозу. Збільшення швидкості обертання роторів зі 100 до 300 с⁻¹ зменшує вміст целюлози у відходах лимонів утрічі, а відходах апельсинів у 2,6 разу, 30% протопектину рослинної сировини, що становить основу пектоцелюлозної оболонки клітин, перетворюється на розчинний пектин. Підвищення швидкості обертання ротора зі 100 до 300 с⁻¹ призводить до збільшення виходу розчинного пектину в 24 рази. Наявність у розчинних пектинах галактуронової кислоти дозволяє пов'язувати в травному тракті іони стронцію, важких металів та виводити їх із організму. Тому механоактивовані продукти харчування рекомендується використовувати для видалення радіонуклідів з організму людини і тварин [27].

Процес механічної деструкції полісахаридів підтверджується зниженням їх вмісту в одержуваних продуктах та підвищенням вмісту низькомолекулярних речовин – продуктів їхньої механічної деструкції. Пектин, підданий інтенсивній механічній обробці, втрачає у розчині властивості електроліту, що також підтверджує його деструкцію [28].

Існують відомості також про механохімічне руйнування полімерних



білкових молекул до окремих амінокислот при отриманні із застосуванням інтенсивної механічної обробки високодисперсних продуктів з рослинної сировини, що відрізняється високим вмістом білка. Порівняно з вихідною рослинною сировиною, отримані високодисперсні продукти відрізняються більш високим вмістом вільних амінокислот [29, 30].

Показано, що механооброблена сировина (ячмінь, кукурудза) легше піддається оцукрюванню. При механічній обробці збільшується ступінь оцукрювання природного полімеру крохмалю (приблизно 10 % руйнується до цукрів) та зростає швидкість його ферментативного розщеплення α -амілазою.

Дезінтеграторне подрібнення сублімованої плодоовочевої сировини дозволяє збільшити біологічну цінність отриманих порошків.

Для стабілізації суспензій та емульсій підвищення водоутримуючої здатності в харчовій промисловості використовують введення до складу продуктів поліелектролітів, таких, наприклад, як натрій-карбоксиметилцелюлоза. Активність цієї речовини може бути підвищена механічною обробкою за умов інтенсивних ударних впливів. Показано, що основний внесок в активацію ефірів целюлози типу карбоксиметилцелюлози робить зміну надмолекулярної структури полімеру. Для активованих зразків характерна повна відсутність глобулярної організації.

У харчовій промисловості широко використовують інвертні цукрові сиропи для інверсії цукру, в яких використовують дорогі ферментні препарати або лимонну кислоту. Застосування механічного дезінтеграторного подрібнення (при швидкості обертання ротора 300 c^{-1}) твердого цукру в пудру сприяє зниженню дози внесення лимонної кислоти при кип'ятінні цукрового сиропу з метою інверсії цукру в 5 разів [31].

Як відомо, якість цукрового піску при його виробництві залежить від швидкості кристалізації та активності центрів утворення кристалів цукру у насиченому цукровому розчині. Швидкість кристалізації регулюють шляхом запровадження відомої кількості дрібних кристалів. Встановлено, що застосування інтенсивного механічного подрібнення дозволяє досягти



оптимальної активності центрів утворення кристалів цукру в сиропі шляхом введення дрібнодисперсних затравлювальних паст.

Показано, що застосування дезінтеграторного подрібнення призводить до механоактивації неорганічних речовин, які можна використовувати як адсорбенти для очищення харчових продуктів. Так, наприклад, у цукробуряковому виробництві механоактивовані мінерали доцільно використовувати як адсорбенти та іонообмінні речовини. Встановлено, що адсорбційні властивості механоактивованого природного мінералу вапняку не поступаються властивостям свіжоосадженого синтетичного карбонату кальцію CaCO_3 . Механічна обробка вапняку призводить до нагромадження великої кількості дефектів, активних центрів. Після подрібнення непориста структура вихідного природного мінералу перетворюється на пористу за рахунок злипання частинок досить міцні вторинні агломерати. Механоактивованій вапняк використовують як адсорбент як на стадії попереднього очищення (дефекації), так і на стадії першого насичення (сатурації) цукровмісних розчинів при виробництві цукру з цукрових буряків. Найбільш перспективними як іонообмінні речовини є мінерали, що містять в обмінних позиціях іони калію і натрію, заміщення якими іонів кальцію в цукробурякових розчинах призводить до пом'якшення і полегшує упарювання. Найбільшою обмінною ємністю мають вермікуліт, глауконіт, меншу – монтморилоніт та сапоніт.

Для очищення харчових олій від окисних і перекисних сполук застосовують механоактивовані глинисті мінерали, найбільш ефективним є активований монтморилоніт. Крім видалення з олій окисних та перекисних сполук дисперсні алюмосилікати активно поглинають радіонукліди та іони важких металів. Для освітлення використовують також механоактивовані неорганічні адсорбенти алюмосилікатної природи, зокрема бентонітові глини у вигляді суспензій.

Наведені вище результати наукових досліджень з переробки різних видів рослинної сировини з використанням різних видів дрібнодисперсного (або «тонкого») подрібнення (кріогенного, дезінтеграторного), що призводять до ефекту механоактивації, свідчать про те, що цей напрямок досліджень є новим,



перспективним, що дозволяє отримувати продукти, з покращеними порівняно з вихідною сировиною споживчими властивостями. Найкращу якість вмісту низькомолекулярних біологічно активних і поживних речовин мають порошки з рослинної сировини, отримані з використанням криогенного подрібнення. Як показав аналіз даних літератури, на відміну від найбільш розвинених країн світу, незважаючи на високу якість продуктів, що застосовуються, застосування криогенного подрібнення в Україні, дотепер не знайшло широкого застосування через відсутність промислових криогенних млинів, а також через труднощі, пов'язані з виробництвом, постачанням на підприємства для криогенного подрібнення рідкого азоту та з необхідністю введення в експлуатацію додаткового громіздкого обладнання для його зберігання. У зв'язку з цим актуальним є пошук альтернативних криогенних способів дрібнодисперсного подрібнення, що призводять до процесів механоактивації [32-34].

Як показав огляд даних літератури, на сьогоднішній день у харчовій промисловості для отримання високодисперсних порошків застосовують кульові млини, пастогомогенізатори. Однак їх використовують як подрібнювачі, що дозволяють отримати необхідну однорідність готових порошків і паст з метою подальшого рівномірного розподілу в різних продуктах харчування в якості добавок. Ніхто з учених, за винятком робіт наукової школи професора Р. Ю. Павлюк кафедри технологій переробки плодів, овочів та молока (нині кафедри харчових технологій продуктів з плодів, овочів і молока та інновацій в оздоровчому харчуванні ім. Р.Ю. Павлюк ДБТУ), на базі та у співавторстві з якою була виконана справжня робота, подрібнення у кульовому млині (без застосування низьких температур) та гомогенізацію не розглядає як способи подрібнення, що призводять до процесів механоактивації [35]. Крім того, в літературі немає систематизованих даних щодо впливу подрібнення в кульовому млині висушеної каротинвмісної рослинної сировини, а також впливу гомогенізації (за винятком даних, отриманих автором цієї роботи для одного виду КВС-моркви) при отриманні паст з КВС на якість дрібнодисперсних добавок у формі порошків, паст, заморожених пюре з них.



У роботі при отриманні порошкоподібних і пастоподібних БАД з КВС як способи подрібнення, що призводять до ефекту механоактивації, запропоновано використовувати кульові, вібраційно-кульові млини (без азоту) при отриманні дрібнодисперсних порошків, гомогенізатори – при отриманні паст, а також кріомлини для отримання заморожених пюре.

Висновки

Таким чином, аналіз даних літератури показав, що сучасні уявлення про харчування змінили вимоги до якості традиційної їжі, яка повинна задовольняти потреби людей у речовинах, які відповідають за здоров'я та працездатність. Найбільш поширеним у світі способом забезпечення громадян необхідними речовинами є введення в раціони харчування функціональних оздоровчих продуктів, що містять інгредієнти, що дозволяють зміцнити захисні сили організму та підвищити опірність захворюванням, процесам старіння, покращити багато фізіологічних процесів. До ФОП, поряд зі свіжими плодами, овочами та свіжоприготовленими соками з них відносять натуральні рослинні добавки у формі порошків, паст, екстрактів, концентратів, що мають високий вміст БАР, а також традиційні продукти харчування, збагачені натуральними добавками або синтетичними вітамінами.

Встановлено, що в даний час в Україні спостерігається дефіцит вітамінних рослинних добавок з плодів та овочів та функціональних оздоровчих продуктів з їх використанням, а також практично відсутні технології переробки свіжої рослинної сировини у добавки у формі порошків, паст, концентратів, що дозволяють зберегти якість вихідної сировини, вміст в ній БАР, що відповідають за захисні властивості організму (каротиноїдів, хлорофілів, аскорбінової кислоти, фенольних сполук з Р-вітамінною активністю та ін.). За статистичними даними річна потреба України в таких добавках становить 1,5 млн. тонн, задовольняється на 1%. Традиційні технології переробки плодоовочевої



сировини до консервованих продуктів супроводжуються значними втратами (від 20 до 80 %) вітамінів та інших БАР. У зв'язку з цим актуальним є пошук технологічних прийомів та розробка технологій, що дозволяють отримати рослинні добавки з високим вмістом БАР, що сприяють зміцненню імунітету, а також ФОП з їх використанням.

Показано, що одним з перспективних технологічних прийомів при отриманні порошкоподібних і пастоподібних продуктів є застосування різних видів дрібнодисперсного подрібнення, що призводять до процесів механоактивації, в результаті яких подрібнений продукт набуває нових властивостей. Проведений огляд результатів наукових досліджень з переробки різних видів рослинної сировини у добавки у формі порошків, пюре та паст з використанням різних видів дрібнодисперсного (або «тонкого») подрібнення (кріогенного, дезінтеграторного), що призводять до ефекту механоактивації, свідчать про те, що цей напрямок досліджень є новим, перспективним, що дозволяє отримувати продукти з поліпшеними споживчими властивостями як порівняно з вихідною сировиною, так і порівняно з порошками і пастами традиційного ступеня дисперсності.

Встановлено, що найкращу якість за вмістом низькомолекулярних біологічно активних та поживних речовин мають дрібнодисперсні порошки з плодово-ягідної та овочевої сировини, одержані з використанням кріогенного подрібнення. На відміну від найбільш розвинених країн світу, незважаючи на високу якість продуктів, застосування кріогенного подрібнення в Україні дотепер не знайшло широкого застосування через відсутність промислових кріогенних млинів, а також через незручності, пов'язані з виробництвом, постачанням на підприємства для кріогенного подрібнення рідкого азоту та з необхідністю введення в експлуатацію додаткового громіздкого обладнання для його зберігання. У зв'язку з цим актуальним є пошук альтернативних кріогенних способів дрібнодисперсного подрібнення, що призводять до процесів механоактивації.

Показано, що на сьогоднішній день у харчовій промисловості для



одержання високодисперсних порошоків застосовують планетарні млини, дезінтегратори, кульові млини, гомогенні пасти – гомогенізатори. Однак їх використовують як подрібнювачі, що дозволяють отримати необхідну однорідність готових порошоків і паст, а не як способи подрібнення, що призводять до процесів механоактивації. В рамках наукової школи професора Р. Ю. Павлюк як альтернативні кріогенні методи подрібнення, що призводять до процесів механоактивації, при отриманні дрібнодисперсних та гомогенних продуктів з різних видів рослинної сировини, вперше запропоновано використовувати подрібнення в кульовому, вібраційно-кульовому млинах (при отриманні порошоків) та гомогенізації (при отриманні пюре та паст). Однак до цього часу не отримані високодисперсні порошки та гомогенні пасти з КВС. Крім того, у літературі немає систематизованих даних досліджень щодо впливу дрібнодисперсного подрібнення на збереження та трансформацію каротиноїдів, хлорофілів, фенольних сполук та інших БАР, а також впливу механодеструкції на біополімери. Не вивчені біохімічні, механохімічні, технологічні процеси, а також не розроблені раціональні режими та технології виробництва дрібнодисперсних порошоків та гомогенних паст із КВС з високим вмістом БАР.

Проаналізовано та систематизовано дані про особливості хімічного та морфологічного складу КВ-сировини, яка використовувалась у цій роботі як основа при розробці технологій одержання та зберігання дрібнодисперсних порошоків та гомогенних паст. Розглянуто особливості будови молекул каротиноїдів, їх властивості як пігментів, так і антиоксидантів, а також їх гідрофобні та гідрофільні властивості. Проаналізовано відомості впливу різних факторів (температури, рН середовища, кисню та ін.) на каротиноїди та хлорофіли під час переробки рослинної сировини. Виявлено, що каротиноїди є нестійкими сполуками, що реагують на вплив різних факторів (світла, температури, рН середовища, кисню та ін.) під час переробки рослинної сировини. В даний час у світовій практиці існує проблема стабілізації каротиноїдів при переробці КВС у натуральні добавки та при їх зберіганні. Відсутні також натуральні каротиноїдні добавки з гідрофільними властивостями



та гарною розчинністю у воді.

Обґрунтовано комплексний підхід при виготовленні добавок з КВС у формі дрібнодисперсних порошків та паст, який передбачає необхідність використання термічної обробки КВС для стабілізації каротину, а також альтернативних криогенних способів дрібнодисперсного подрібнення, що призводять до процесів механоактивації. Обґрунтовано необхідність використання швидкого криогенного заморожування КВС перед низькотемпературним дрібнодисперсним подрібненням та отриманням гомогенного пюре з високим вмістом БАР. Доцільність використання зазначеного підходу при переробці КВС у добавки у формі дрібнодисперсних порошків, пюре та паст склалася завдяки фундаментальним роботам вітчизняних та зарубіжних учених: Р. Ю. Павлюк, О. І. Черевко, Л. Т. Безусов, Л. М. Тележенко, Л. В. Капрельянц, Н. К. Барамбойм, С. Є. Кудрицька, В. І. Карнаухов, Ю. Ф. Снежкін, Ф. В. Перцевий, Г. А. Сімахіна, Л. В. Кисла та ін.

Наведено обґрунтування необхідності розробки теоретичних та методологічних принципів у переробці КВС із застосуванням термічної обробки та стабілізації каротиноїдів та їх трансформації у гідрофільну форму на стадії попередньої підготовки сировини перед сушінням (або гомогенізацією у разі отримання пюре та паст) та високодисперсне подрібнення висушеної вихідної рослинної сировини, а також на стадії криогенного заморожування та низькотемпературного подрібнення КВС при отриманні дрібнодисперсного замороженого пюре з КВС.