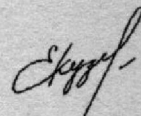


Автореф

К 89

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

КУЗНЕЦОВА КАТЕРИНА ДМИТРІВНА



УДК [664.8:635.4]:547.979.7

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ХЛОРОФІЛВМІСНИХ
КОНСЕРВОВАНИХ ПРОДУКТІВ З ЛИСТОВИХ ОВОЧІВ

Спеціальність 05.18.13 – технологія консервованих і охолоджених
харчових продуктів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеській національній академії харчових технологій

Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор технічних наук, професор
Безусов Анатолій Тимофійович,
Одеська національна академія харчових технологій,
кафедра біотехнології, консервованих продуктів і
напоїв, завідувач кафедри.

Офіційні опоненти: – доктор технічних наук, старший науковий
співробітник
Петрова Жанна Олександрівна,
Інститут технічної теплофізики НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник;

– кандидат технічних наук, старший науковий
співробітник
Стоянова Людмила Олександрівна
ДЗО «Одеський інститут післядипломної освіти
Національного університету харчових технологій»,
завідувач кафедри.

о 14⁰⁰ години на засіданні спеціалізованої

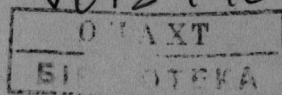
Одеської національної академії харчових технологій за

ауд. А-234.

національної академії

а, 112.

Г. І. Палвашова



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В зв'язку з розвитком концепції здорового харчування все більшої популярності набувають функціональні продукти, у тому числі на основі зелених листових овочів, які допомагають нормалізувати обмін речовин, заповнити дефіцит життєво важливих вітамінів, макро- і мікроелементів, наситити організм киснем, володіють сильною антибактеріальною і протизапальною дією, підвищують імунітет.

Розуміння поняття «якість їжі» значно змінилося за останні роки. Окрім важливості енергетичної та біологічної цінності їжі, органолептичні властивості – смак, колір, залишаються вирішальним фактором у виборі споживача. Особливістю листових овочів є наявність в них хлорофілу - зеленого барвника більшості рослинної сировини. Життя на землі стало можливим завдяки хлорофілу, який із вуглекислого газу та сонячного проміння синтезує всі необхідні для людини харчові компоненти та збагачує атмосферу киснем. Виявлені лікувальні властивості хлорофілу та продуктів на його основі: бактеріостатичні та антимутагенні властивості, підвищення опору клітин до впливу вільних радикалів, хлорофіли сприяють розвитку нормальної мікрофлори кишечника та видаленню з організму залишків ліків, солей важких металів, токсинів, покращують процеси травлення, беруть участь у синтезі клітин крові, сприяють регенерації тканин. Хлорофіли володіють антиоксидантними властивостями та здійснюють позитивний вплив у профілактиці онкозахворювань.

В процесі технологічної обробки овочів їх зелений колір змінюється на оливково-бурий, що пов'язано з перетворенням хлорофілу в його похідні – феофітин, пірофеофітин та ін. В зв'язку з цим актуальною є розробка способів попередньої обробки листових овочів, яка дозволить зберегти зелений колір консервованих продуктів із них, збагатити раціон новим асортиментом продуктів високої харчової цінності та широкого спектру фізіологічної активності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася в рамках держбюджетних досліджень проблемної науково-дослідної лабораторії Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ) за темою 1/12-П «Рослинні та мікробні полісахариди як об'єкти біотехнологічної модифікації (№ держреєстрації 0112 U 000108).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка технології хлорофілвмісних консервованих продуктів з високою біологічною цінністю та стабільним зеленим кольором готового продукту.

Згідно з поставленою метою визначено такі завдання:

- на основі аналітичного огляду інформаційних і патентних джерел обґрунтувати пріоритетні способи стабілізації зеленого кольору консервованих продуктів з листових овочів;
- дослідити кінетику ферментативного перетворення хлорофілів в хлорофіліди;
- встановити вплив параметрів теплової обробки хлорофілвмісної сировини на ступінь руйнування хлорофілу та утворення його похідних;

- визначити вплив солей металів на стабілізацію зеленого кольору консервованих продуктів з листових овочів;
- визначити кінетичні константи деградації хлорофілу при різних показниках активної кислотності;
- встановити ефективні параметри технологічної обробки хлорофілвмісної сировини з метою запобігання деградації пігментного комплексу та стабілізації органолептичних показників продукту;
- розробити технологію хлорофілвмісних консервованих продуктів із листових овочів;
- визначити фізико-хімічні, мікробіологічні та органолептичні показники якості нових видів харчових продуктів;
- розробити проект нормативної та технологічної документації на виробництво консервів «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу» та «Шпинат натуральний» та здійснити апробацію розроблених технологій в промислових умовах;
- розрахувати економічний ефект від впровадження у виробництво розробленої технології.

Об'єкт дослідження – свіже листя шпинату, петрушки, кропу, пюре зі шпинату, петрушки і кропу, технологія виробництва хлорофілвмісних консервованих продуктів із зелених листових овочів.

Предмет дослідження – стабілізація пігментного комплексу зелених листових овочів при технологічній обробці.

Методи дослідження – загальноприйняті і спеціальні, фізичні, хімічні, фізико-хімічні, біохімічні, мікробіологічні та математичні з використанням сучасних приладів та обладнання.

Наукова новизна отриманих результатів. Розроблено метод та встановлені параметри технологічної обробки, що запобігають деградації пігментного комплексу зелених листових культур і забезпечують стабілізацію органолептичних показників кінцевого продукту.

Практичне значення одержаних результатів. На основі виконаного комплексу аналітичних, експериментальних досліджень та математичних розрахунків розроблено технологію хлорофілвмісних консервованих продуктів з листових овочів, розроблено проект нормативної і технологічної документації (ТІ, ТУ). Розраховано економічну ефективність від впровадження у виробництво. Розроблена технологія пройшла промислові випробування в умовах ПРАТ ВО «Одеський консервний завод» і рекомендована до виробництва на підприємствах консервної галузі.

Особистий внесок здобувача. Особистий внесок здобувача полягає у виконанні комплексу аналітичних та експериментальних досліджень за темою дисертації, науковому аналізі, математичній обробці, узагальненні та публікації їх результатів, формулюванні висновків та пропозицій, розробці технології та проекту нормативної і технологічної документації на виробництво хлорофілвмісних консервованих продуктів. В наукових працях, виконаних у співавторстві, дисертанту належить планування, організація та реалізація експериментальних досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались на щорічних наукових конференціях професорсько-викладацького складу Оде-

ської національної академії харчових технологій в період 2011-2014 рр.; VIII-й Міжнародній науковій конференції студентів і аспірантів «Техника и технология пищевых производств» (Могилев, 2011-2012 рр); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі» (Харків, 2012 р); Międzynarodowa konferencja naukowo-praktyczna (Przemysł, 2012 р); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Найновітє постиження на европейската наука – 2012» (София, 2012 р); VIII-й Міжнародній науково-практичній конференції «Розвиток наукових досліджень 2012» (Полтава, 2012 р).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 12 наукових праць, з яких 4 у фахових виданнях України, 2 статті у виданнях іноземних держав, 1 стаття в науково-практичному журналі та тези 5 доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, 4 розділів, загальних висновків, списку літературних джерел, що включає 153 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів (15 с.) і 5 додатків (33 с.). Робота викладена на 120 сторінках основного тексту, що включають 19 рисунків (8 с.) і 26 таблиць (11 с.).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, наведено зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульована мета та завдання досліджень, наведена наукова новизна, практичне значення одержаних результатів, представлені відомості про особистий внесок здобувача, відображено результати їх апробації, публікації за матеріалами роботи.

У першому розділі «Аналіз технологій виробництва харчових продуктів на основі хлорофілу» розглянуто фізіологічну дію хлорофілів та їх похідних, представлена біохімічна характеристика хлорофілвмісних листових овочів, розглянуті шляхи руйнування хлорофілу при переробці листових овочів. Проведено аналітичний огляд літератури щодо сучасного стану технологій виробництва консервованих хлорофілвмісних продуктів. На основі огляду літератури зроблено висновки, в яких відзначено актуальність обраного напрямку дисертаційної роботи.

У другому розділі «Матеріали та методи досліджень» наведені дані про об'єкти та методи досліджень. Основні напрямки досліджень, послідовність вирішення та їх взаємозв'язок відображені в програмі досліджень (рис. 1). У роботі використано стандартні та оригінальні методи досліджень. Результати експериментальних досліджень оброблені за допомогою методів математичної статистики. Експериментальна робота була виконана в лабораторних умовах кафедри біотехнології, консервованих продуктів і напоїв ОНАХТ.

У третьому розділі «Дослідження процесу стабілізації пігментного комплексу листових овочів» наведено результати експериментальних досліджень. Пігментний комплекс зелених листових овочів представлений хлорофілами, каротиноїдами та флавоноїдами. Однак найбільшу питому вагу у формуванні зеленого забарвлення мають хлорофіли. За хімічною будовою хлорофіли - магнієві комплекси різноманітних тетрапіролів. Хлорофіли мають порфіринову будову та структурно близькі ге-

ловною причиною підвищення кислотності овочів при нагріванні є термічна деградація глютаміну з утворення піролідованої карбонової кислоти.

Перетворення хлорофілу листових овочів починається при механічному подрібненні, тепловій обробці, зміні рН середовища. Єдиним ферментом, що каталізує розщеплення хлорофілу, є хлорофілаза, яка гідролізує складноєфірний зв'язок між порфіриновим кільцем та високомолекулярним ненасиченим спиртом – фітолом. Оптимальна температура для активності хлорофілази в овочах складає 60...82,2 °С. Активність хлорофілази зменшується при нагріванні рослинної тканини до температури вищої 80 °С і зупиняється при температурі 100 °С.

Відомо, що соки рослинної сировини завжди мають кислотне середовище, однак при порушенні цілісності клітини кислий сік з вакуолі, змішуючись з іншими компонентами сировини, набуває нейтрального рН. Тому при подрібненні зелених листових овочів хлорофіли будуть вести себе як в кислому середовищі, утворюючи продукти розпаду – феофітини та пірофеофітини. В роботах європейських вчених М. Клаусена та С. Емека був досліджений вплив буферних розчинів на збільшення вмісту каротиноїдів у зелених овочах. При інкубуванні в буферному розчині (рН 2,5...5,5) для зеленого горошку, шпинату, зелені петрушки, салату та базиліку спостерігалось більш ніж 20-кратне підвищення вмісту каротиноїдів. Для перевірки цих положень проведено дослідження з метою визначення впливу протекторної дії буферних розчинів на збереження хлорофілів. Зелень шпинату (*Spinacia oleracea*) витримували в діапазоні рН 2...7 в $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONa}$ – буферному розчині протягом ≥ 30 хвилин.

Обробку листової маси проводили при температурі навколишнього середовища (18 ... 20 °С). Результати дослідів показали, що для шпинату забезпечувалось при такій обробці більш ніж двократне підвищення вмісту хлорофілу а і b та суми каротиноїдів (рис. 2-3).

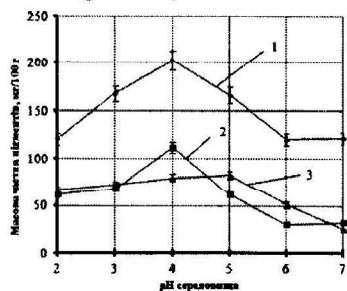


Рис. 2. Зміна масової концентрації пігментів в залежності від рН середовища при витримці в буферному розчині $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ протягом 30 хвилин: 1- хлорофіл а; 2 – хлорофіл b; 3 – сума каротиноїдів.

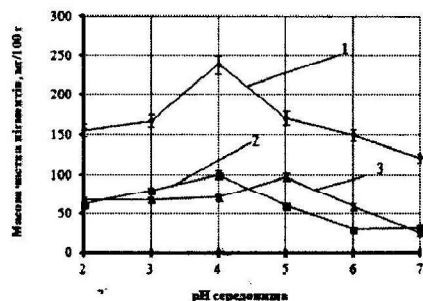


Рис. 3. Зміна масової концентрації пігментів в залежності від рН середовища при витримці в буферному розчині $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ протягом 1 години: 1- хлорофіл а; 2 – хлорофіл b; 3 – сума каротиноїдів.

Таким чином, визначений рекомендований рівень рН ацетатного буферу (рН 4,0) для витримки листової сировини та тривалість перебування зелені у буферному розчині (30 хвилин), необхідні для максимального збереження зеленого кольору нативної сировини. При витримці листя шпинату у буферному розчині з

рН 4,0 протягом більше ніж 30 хвилин спостерігається дещо більша масова частка сумарних хлорофілів та каротиноїдів після обробки, але при цьому рослинна тканина може доволі розм'якшуватися і набувати неприємного лужного присмаку.

В ході проведених експериментальних досліджень був встановлений вплив рН середовища при різних температурах бланшування на ступінь збереження хлорофілу. Листя шпинату бланшували при температурі 80, 85 та 90 °С в діапазоні рН 3,0...9,0 протягом 5 хвилин. З рис. 4 видно, що високий ступінь збереження хлорофілів отримано при бланшуванні шпинату в лужному середовищі рН 9,0 при температурі 90 °С. Концентрація суми хлорофілів а і b за такої обробки становить 238,3 мг/100 г, а концентрація сумарних каротиноїдів 84,21 мг/100 г. При пониженні рН розчину для бланшування до значення 4,0 ступінь збереження хлорофілів становить 30...40 %.

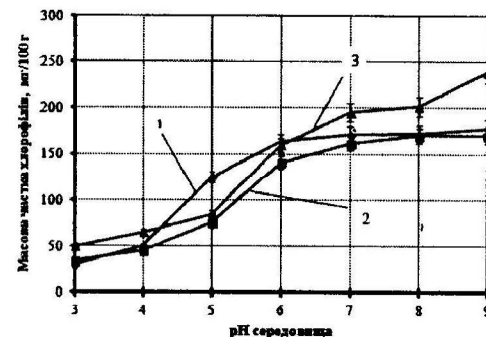


Рис. 4. Вплив рН середовища та температури бланшування на вміст сумарних хлорофілів: 1- температура 80 °С; 2- температура 85 °С; 3- температура 90 °С.

Експериментально досліджено вплив солей металів на стабілізацію зеленого кольору хлорофілвмісних консервованих продуктів. У кислому середовищі іони Mg^{2+} в молекулі хлорофілу легко заміщуються іонами цинку або міді з утворенням комплексів з металами, які мають яскраво-зелений колір. Іони Zn^{2+} і Cu^{2+} утворюють комплекси з феофітином і пірофеофітином, які стабільні навіть при рН 2,0.

Процес стабілізації зеленого кольору консервованих листових овочів заснований саме на утворенні хелатних комплексів з металами. Включення іонів металів в нейтральний порфірин є бімолекулярною реакцією. Ця реакція починається з приєднання іону металу до пірольного атому азоту, що супроводжується одночасним відщепленням двох атомів водню.

В результаті досліджень, що проводилися для порівняльної характеристики утворення комплексів з металами, встановили, що стабілізація зеленого кольору та утворення хелатних комплексів протікає значно швидше в присутності міді, в порівнянні з цинком. При витримці листя шпинату у розчині сульфату міді з концентрацією іонів міді 1...1,2 мг/100 г вже спостерігається стабілізація зеленого забарвлення, в той час як при обробці сировини у розчині з сульфатом цинку необхідна кількість іонів Zn^{2+} для початку утворення хелатних комплексів становила - 5 мг/100 г. Але, зважаючи на гранично допустимі норми вмісту міді у харчових продуктах, мо-

живість виникнення негативного впливу на організм людини, а також на те, що застосування іонів міді у виробництві харчових продуктів в деяких країнах заборонено, більш доцільно використовувати для утворення хелатних комплексів солі цинку.

Досліджено вплив витримки зелених листових культур у водних розчинах сульфату цинку з концентрацією іонів Zn^{2+} в межах 5...30 мг/100 г при кімнатній температурі протягом 1...2 годин на сумарну кількість хлорофілів і каротиноїдів (рис.5).

Дослідження показали, що в сировині, витриманій в заданих умовах, підвищується вміст хлорофілів і сумарних каротиноїдів. Кращий результат спостерігався при витримці зелені шпинату в розчині з концентрацією іонів цинку, що становить 30 мг/100г. При такій обробці вміст хлорофілів і сумарних каротиноїдів в сировині збільшився майже втричі. Підвищенні концентрації іонів цинку у розчині до рівня вище 30 мг/100 г призводить до незначного збільшення вмісту хлорофілів та каротиноїдів, але може надавати неприємний присмак продукту.

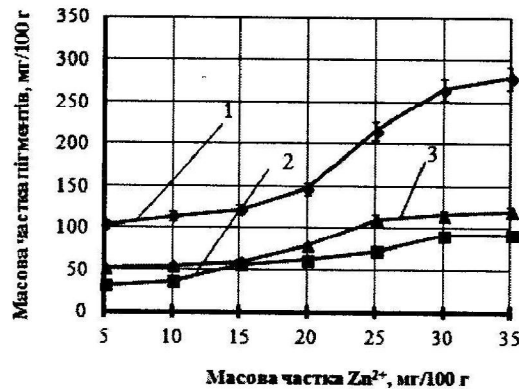


Рис. 5. Вплив солі цинку на вміст хлорофілів та каротиноїдів: 1 – вміст хлорофілу а, мг/100 г; 2 – вміст хлорофілу б, мг/100 г; 3 – сума каротиноїдів, мг/100 г

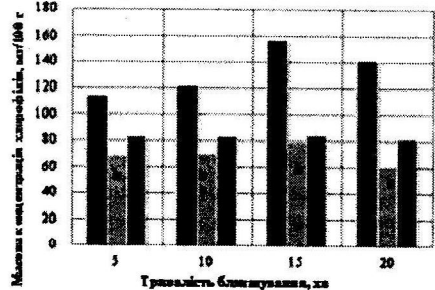


Рис. 6. Вплив концентрації іонів Zn^{2+} у розчині для бланшування на вміст хлорофілу та стабілізацію зеленого забарвлення (бланшування в присутності 10 мг Zn^{2+} /100 г): а – шпинат; б – листя кропу; с – листя петрушки.

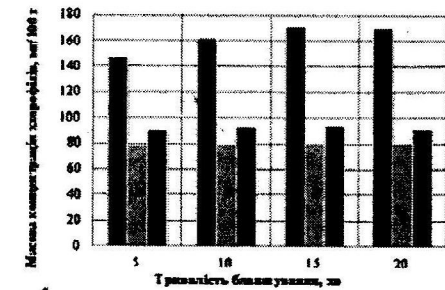


Рис. 7. Вплив концентрації іонів Zn^{2+} у розчині для бланшування на вміст хлорофілу та стабілізацію зеленого забарвлення (бланшування в присутності 20 мг Zn^{2+} /100 г): а – шпинат; б – листя кропу; с – листя петрушки.

Існує декілька пояснень явищу підвищення масової частки хлорофілів, одним з яких являється створення «шокових умов» при яких починається синтез хлорофілів.

Експериментально досліджено вплив іонів металу, а саме Zn^{2+} на стабілізацію пігментного комплексу зелених листових овочів безпосередньо в процесі теплової обробки. Для цього проводили бланшування сировини при температурі 85...90 °С в діапазоні часу 5...20 хвилин з кроком в 5 хвилин при концентраціях іонів Zn^{2+} в розчині для бланшування 10...40 мг/100 г (рис.6-8).

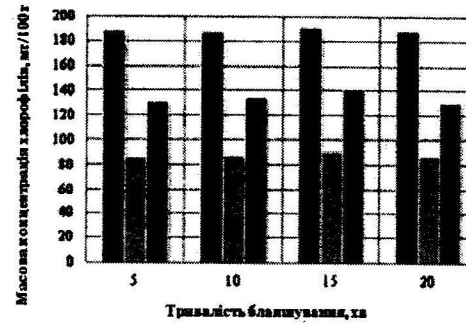


Рис. 8. Вплив концентрації іонів Zn^{2+} у розчині для бланшування на вміст хлорофілу та стабілізацію зеленого забарвлення (бланшування в присутності 30 мг Zn^{2+} /100 г): а – шпинат; б – листя кропу; с – листя петрушки.

Встановлено оптимальну кількість введення іонів Zn^{2+} в розчин для бланшування листових культур, яка становить 30 мг/100 г. Підвищення концентрації іонів цинку призводить до подальшого збільшення стабілізуючого дії, але в меншій мірі, ніж у зазначеному діапазоні концентрацій і, крім того, надає гіркуватий присмак продукту. Істотним чинником, що впливає на утворення комплексів з металами, є рН. Хелатні комплекси з цинком краще утворюються при рН 4,0...5,0, ніж при рН > 7. Це можна пояснити тим, що хлорофіл стабільний у лужному середовищі і не перетворюється в феофітин і пірофеофітин, які необхідні для утво-

рення металокомплексів.

В четвертому розділі «Розробка технології виробництва хлорофілвмісних консервованих продуктів із листових овочів» визначено константи деструкції хлорофілів.

Зміна органолептичних властивостей та харчової цінності, яка має місце під дією тепла, буває різною в залежності від продукту, який піддається термообробці, а також від температурного режиму та тривалості процесу стерилізації. Деградація термолабільних хлорофілів та взаємозв'язок їх форм похідних при спектrophотометричному аналізі дозволяє розглядати цей показник в якості критеріального параметру контролю якості.

Досліджено вплив параметрів промислової стерилізації консервів з різними показниками активної кислотності. Термічна деструкція пігментного комплексу листових овочів досліджена (за аналогією з реальними умовами стерилізації овочевих і фруктових консервів) при температурі 120 °С і тривалості 10...60 хв.

Визначено вплив параметрів промислової стерилізації консервів з різними показниками активної кислотності (рН 3,0...7,5).

Для досягнення заданого вмісту хлорофілу в продукті на будь-якому етапі переробки сировини визначали константу швидкості руйнування хлорофілу (К), яка є зворотною величиною від D_t - час необхідний для зниження вмісту хлорофілу на 90 % або у 10 разів. Руйнування хлорофілу в стаціонарному температурному полі (120 °С) при значенні рН 3,0; 5,0 та 7,5 наведено на рис. 9.

Криві зміни вмісту суми хлорофілів мають експоненціальний характер, тобто відповідають кінетиці хімічних реакцій першого порядку.

Для визначення константи швидкості руйнування хлорофілу (К) будували у напівлогарифмічній системі координат відповідну криву: на осі абсцис - тривалість проведення процесу, на осі ординат – $\lg \gamma$ (% вміст хлорофілу), рис. 10.

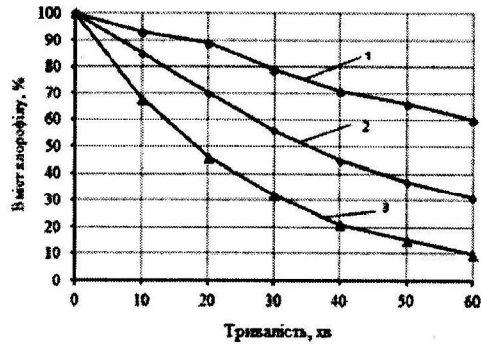


Рис.9. Зміна вмісту суми хлорофілів в стаціонарному температурному полі (120 °С). 1 – рН = 7,5; 2 – рН = 5,0; 3 – рН = 3,0.

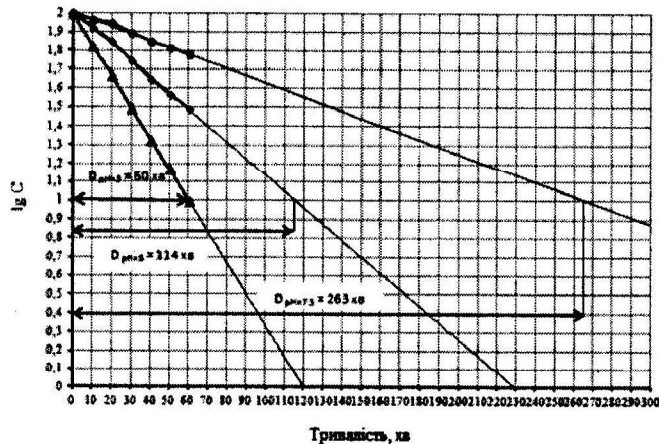


Рис.10. Зміни вмісту термолабільних хлорофілів при температурі 120 °С і значеннях рН = 3,0; рН = 5,0; рН = 7,5.

Константу швидкості руйнування хлорофілів (К) визначали розрахунковим шляхом, як $K = \frac{1}{D}$, $хв^{-1}$. При розрахунку нормативного значення пігментного числа (табл. 1) користувались прийнятою при математичному аналізі формулою:

$$P_n = D_e \cdot \lg \frac{C_n}{C_k}, \text{ ум.хв,}$$

де D_e – час, необхідний для зниження концентрації хлорофілу на 90 % при постійній температурі;

$\lg \frac{C_n}{C_k}$ – ступінь руйнування хлорофілу;

C_n – початковий вміст хлорофілу; приймається за 100 %;

C_k – кінцевий допустимий рівень руйнування хлорофілу; приймається за 10 % для рН 3,0, 31 % для рН 5,0 і 60 % для рН 7,5.

Таблиця 1

Розрахункові значення ступеня руйнування хлорофілів при сталій температурі 120 °С

рН	D, хв	K, $10^{-3} хв^{-1}$	C_k , %	P_n , ум.хв
3,0	60	33,3	10	60,0
5,0	114	17,5	31	57,98
7,5	263	7,6	60	58,0

З рис. 9 та рис.10, проведених розрахунків та аналізу видно, що чим більша величина значення рН, тим вища стійкість хлорофілу. Так, найменший період розпаду хлорофілів (при рН 7,5) – D становить 263 хв (табл. 1).

Узагальнені теоретичні та експериментальні дослідження стали основою для розробки технології хлорофілвмісних консервованих продуктів з листових овочів, а саме: «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу» (рис. 11) та «Шпинат натуральний».

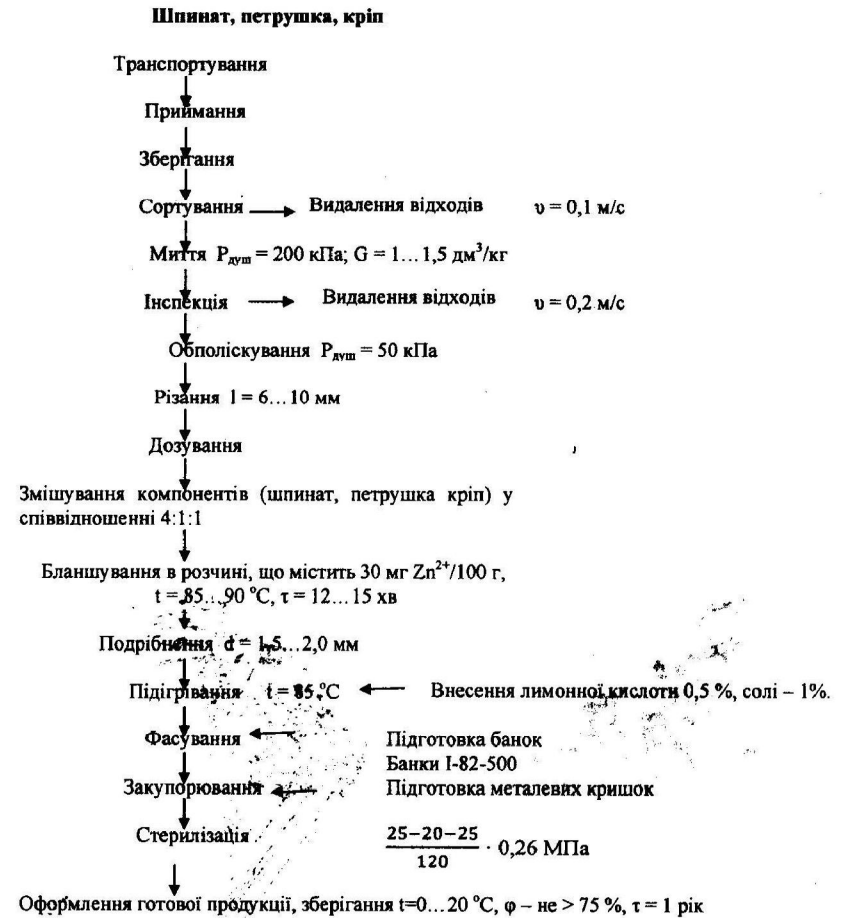


Рис. 11. Технологічна схема виробництва консервів «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу»

При виробництві консервів «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу» після різання та змішування компонентів (шпинат, петрушка кріп) у співвідношенні 4:1:1 відповідно, проводили бланшування в розчині, що містить 30 мг Zn^{2+} /100 г при температурі 85...90 °С протягом 12...15 хв. Результати проведених раніше дослідів показали, що в сировині бланшованій у воді при температурі 85...90 °С в присутності 30 мг Zn^{2+} /100 г спостерігалася найбільша концентрація суми хлорофілів а і b та відбувалася стабілізація зеленого кольору сировини. Додавання цинку в розчин для бланшування створює умови для утворення комплексів з цинком. Стерилізація гото-

вого продукту проводилася згідно режиму $\frac{25-20-25}{120}$ · 0,26 МПа. Температура стерилізації обрана на основі результатів вивчення впливу окремих компонентів хімічного складу продукту при термічній обробці. Проведені мікробіологічні аналізи показали промислову стерильність консервів, що свідчить про надійність вибраного режиму стерилізації.

Розроблено технологічну схему виробництва продукту «Шпинат натуральний». Після миття листя шпинату витримують в резервуарі з водним розчином, що містить 30 мг Zn²⁺/100 г при температурі 20...25 °С протягом 1...2 годин. У сировині, витриманій в заданих умовах, підвищується вміст хлорофілів та сумарних каротиноїдів майже втричі.

Розроблено проект нормативної документації на виробництво консервів: «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу», «Шпинат натуральний», вироблено дослідну партію продукції на ПРАТ ВО «Одеський консервний завод». Проведено дослідження основних фізико-хімічних показників якості зразків дослідної заводської партії. Результати досліджень представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Основні фізико-хімічні показники якості консервованих хлорофілвімісних продуктів

Показники	«Пюре зі шпинату, петрушки і кропу»	«Шпинат натуральний»
Сухі речовини, %	7,10	6,60
Масова частка титрованих кислот (у перерахунку на лимонну), %	0,16	0,08
pH	4,20	4,00
Білки, г	2,00	2,20
Жири, г	0,45	0,37
Цукри, г	2,00	1,32
Харчові волокна, г	1,30	1,60
Крохмаль, г	0,35	сл.
Органічні кислоти, г	0,10	0,10
Похідні хлорофілів, мг/100 г:		
Хлорофіл	32,12	60,16
Zn – пірофеофітин	65,16	149,50
Пірофеофітин	9,28	28,40
Zn – феофітин	43,24	53,50
Феофітин	10,80	19,40
Каротиноїди, мг/100 г	23,80	68,70
Зола, г	1,70	1,38
Вітамін С, мг %	20,00	13,50

Показники	«Пюре зі шпинату, петрушки і кропу»	«Шпинат натуральний»
Масова частка токсичних елементів, мг/кг:		
Цинк	7,4	6,9
Енергетична цінність, ккал	23,5	19,0

За органолептичними показниками консерви відповідають даним, наведеним у табл. 3.

Таблиця 3

Органолептичні показники розробленого асортименту хлорофілвімісних консервованих продуктів

Найменування	Характеристика продукту	
	«Пюре зі шпинату, петрушки і кропу»	«Шпинат натуральний»
Колір	Зелений, рівномірний по всій масі продукту	Зелений різних відтінків
Зовнішній вигляд і консистенція	Однорідна рівномірно подрібнена маса, не текуча, без видимого виділення рідини	Ціле листя у прозорій заливці
Смак і запах	Кисло-солоний з присмаком та ароматом компонентів, що входять в рецептуру суміш	Солоний з присмаком властивим нативній сировині. Запах натуральний, властивий шпинату

За мікробіологічними показниками стерилізовані консерви відповідають вимогам промислової стерильності до консервованої продукції групи В, рН 3,7...4,2.

Зберігають консервовані хлорофілвімісні продукти в чистих, сухих, добре вентильованих складських приміщеннях за наступних умов: t=0...20 °С, відносна вологість повітря не вище 75 %. Гарантійний термін зберігання – 1 рік.

Для математичної обробки результатів використано стандартні програми пакету Microsoft Excel 2007.

Розраховано економічний ефект від впровадження розроблених технологій. Строк окупності інвестицій, вкладених у розробку та впровадження даних технологій у виробництво, буде становити 0,64 року, що не перевищує норму, яка складає 3 роки.

ВИСНОВКИ

1. На підставі узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень розроблена технологія виробництва хлорофілмісних консервованих продуктів із листових овочів зі стабільним зеленим кольором.

2. Досліджено кінетику ферментативного перетворення хлорофілів у хлорофіліди під дією ферменту хлорофілази.

3. Встановлено вплив параметрів теплової обробки хлорофілмісної сировини на збереження хлорофілу та утворення його похідних. Визначені параметри процесу бланшування ($t = 85 \dots 90$ °C, $\tau = 12-15$ хв), які запобігають неконтрольованому окисленню хлорофілів, його видозмінам, а також максимально дають змогу зберегти та підвищити вміст хлорофілу у кінцевому продукті.

4. Визначено оптимальні параметри процесу витримки зелених листових культур у водних розчинах сульфату цинку: концентрація іонів Zn^{2+} - 30 мг/100 г та тривалість витримки 1...2 год при кімнатній температурі 20...25 °C, які сприяють підвищенню сумарної кількості хлорофілів та каротиноїдів.

5. Розраховано константи деградації хлорофілів при термічній обробці продуктів з активною кислотністю межах 3,0...7,5 в температурному полі 120 ± 2 °C, які свідчать про те, що з підвищенням значення рН ступінь руйнування пігментів зменшується. Так, найменший період розпаду хлорофілів (при рН 7,5) - D становить 263 хв.

6. Доведено, що найкращим способом стабілізації зеленого забарвлення консервованих хлорофілмісних овочів є додавання солей цинку в розчин для бланшування. Встановлено оптимальну кількість введення іонів Zn^{2+} в розчин для бланшування листових культур, що становить 30 мг/100 г.

7. Розроблено технологічні схеми виробництва хлорофілмісних консервованих продуктів з листових овочів, а саме: консерви «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу» та «Шпинат натуральний».

8. Визначено фізико-хімічні та органолептичні показники якості консервів, виготовлених за розробленими технологіями, що підтвердили ефективність запропонованих способів стабілізації пігментного комплексу листових овочів.

9. Розроблено проект нормативної документації на виробництво консервів: «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу», «Шпинат натуральний». Промислово апробацію виробництва на підставі розроблених технологій проводили на ПрАТ ВО «Одеський консервний завод».

10. Розраховано економічний ефект від впровадження розроблених технологій. Строк окупності інвестицій, вкладених у розробку та впровадження даних технологій у виробництво, буде становити 0,64 року.

Перелік опублікованих праць за темою дисертації

1. Безусов, А.Т. Зміни пігментної системи шпинату під впливом попередньої обробки [Текст] / А.Т. Безусов, К.Д. Кузнецова // Вестн. ХНТУ. – Херсон, 2012. – № 2 (45). – С. 120-122.

Дисертантом досліджено характер та особливості перетворень зелених пігментів під впливом попередньої обробки. Визначена протекторна дія буферних розчинів на збереження та підвищення рівня хлорофілу в сировині.

2. Кузнецова, К.Д. Функціональні напої в концепції здорового харчування [Текст] / К.В. Зубкова, К.Д. Кузнецова, М.Г. Ліганенко // Харч. наука і технологія. – О., 2012. – № 3 (20). – С. 25-27.

Дисертантом наведено нові функціональні продукти, які допоможуть знизити кількість хронічних захворювань, а саме консервовані продукти на основі зелені та листових овочів з підвищеним вмістом хлорофілу.

3. Безусов, А.Т. Розробка та обґрунтування технології консервованих функціональних продуктів з заданим вмістом хлорофілу [Текст] / А.Т. Безусов, К.Д. Кузнецова // Наук. пр. / ОНАХТ. – О., 2013. – Вип. 44, т.2. – С.4-7.

Дисертантом розроблено та науково обґрунтовано технологію виробництва консервованих продуктів, що збагачені натуральними функціональними інгредієнтами, зокрема хлорофілами. Визначено параметри, умови та механізм підвищення вмісту хлорофілу в готовому продукті.

4. Кузнецова, К.Д. Дослідження стабілізації пігментного комплексу листових овочів [Текст] / А.Т. Безусов, К.Д. Кузнецова // Харч. наука і технологія. – О., 2013. – № 4 (25). – С. 27-30.

Дисертантом розглянуті фактори, що впливають на феофотинізацію пігментного комплексу зелених листових овочів. Встановлені способи стабілізації зеленого забарвлення в процесі технологічної обробки.

5. Безусов, А.Т. Разработка технологии хлорофиллсодержащих консервированных продуктов [Текст] / А.Т. Безусов, К.Д. Кузнецова // Пищевая промышленность: наука и технологии (Беларусь). – 2014. – №2 (24). – С. 26-30.

Дисертантом встановлені параметри технологічної обробки, що запобігають видозмінам хлорофілів та забезпечують його максимальне збереження в готовому продукті та стабілізацію органолептичних показників продукту.

6. Bezusov, A. Development of the technologies of functional canned foods with high content of chlorophyll and gammaaminobutyric acid (GABA) [Text] / A. Bezusov, K. Zubkova, K. Kusnetsova // Nauka I Studia (Przemysl). – 2012. – С. 41-45.

Дисертантом розглянуто функціональні продукти на основі хлорофілу, що дозволять збагатити раціон харчування та здатні захистити організм людини від впливу несприятливих факторів оточуючого середовища.

7. Кузнецова, К.Д. Розробка технології отримання хлорофілмісних консервованих продуктів [Текст] / К.Д. Кузнецова, Н.В. Засовенко // 36. наук. пр. молодих учених, аспірантів та студентів ОНАХТ. – 2012. – Т.1. – С.65-69.

Дисертантом розроблена технологія виробництва хлорофілмісного напоїв фабриката. Розроблені способи збереження хлорофілу у сировині.

8. Кузнецова, К.Д. Розробка технології хлорофілмісних консервованих продуктів [Текст] / К.Д. Кузнецова // 36. наук. пр. / ХДУХТ. – Х. – 2012. – № 2 (16). – С. 16.

Дисертантом виділені основні групи задач в біотехнології хлорофілмісних продуктів. Встановлено від яких факторів залежить деградація хлорофілів.

9. Кузнецова, Е.Д. Влияние предварительной обработки на цвет хлорофиллсодержащих консервированных продуктов [Текст] / Е.Д. Кузнецова // Тез. докл. VIII-й Междунар. науч. конф. студентов и аспирантов "Техника и технология пищевых производств", 26-27 апр. 2012 г. / УО «МГУП». – Могилёв. – 2012. – Ч.1. – С. 77.

Дисертантом встановлено вплив короткочасної теплової обробки зелених листових культур на стабілізацію зеленого забарвлення кінцевого продукту.

10. Kuznetsova, K. Elaboration of the technology of functional canned foods with higher content of chlorophyll and gammaaminobutyric acid [Text] / K. Kusnetsova, K. Zubkova // Найновіше постиження на європейській науці – 2012 = Актуальные достижения европейской науки – 2012: материалы за VIII Междунар. научна практична конф., София, 17-25 юни 2012 г. Т. 16. Биологии. Химия и хим. технологии. – София, 2012. – С. 62-64.

Дисертантом запропоновано шляхи збереження біологічно активних речовин листових овочів та їх функціональної складової – хлорофілу.

11. Кузнецова, К.Д. Розробка способів попередньої обробки листових овочів з метою підвищення вмісту хлорофілу [Текст] / К.Д. Кузнецова // Розвиток наукових досліджень 2012: матері-

али Восьмої Міжнар. наук.-практ. конф., Полтава, 19-21 листоп. 2012 р. – Полтава, 2012. – Т.11. – С. 48-50.

Дисертантом розроблені способи попередньої обробки листових овочів з метою підвищення вмісту хлорофілу.

12. Кузнецова, К.Д. Розробка технології продуктів лікувально-профілактичного призначення з зелених листових овочів [Текст] / К.Д. Кузнецова, С.В. Маковська // 36. наук. пр. молодих учених, аспірантів та студентів ОНАХТ. – О, 2013. – Т.1. – С. 189-190.

Дисертантом розроблена технологія виробництва продуктів лікувально-профілактичного призначення з зелених листових овочів. Розроблений спосіб попередження ферментативного руйнування хлорофілу.

АНОТАЦІЯ

Кузнецова К.Д. Розробка технології хлорофілвмісних консервованих продуктів із листових овочів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук 05.18.13 – технологія консервованих і охолоджених харчових продуктів, Одеська національна академія харчових технологій Міністерства освіти і науки України, Одеса 2014.

Дисертація присвячена розробці технології виробництва консервованих продуктів з листових овочів на основі хлорофілу та встановленню шляхів стабілізації пігментного комплексу в процесі технологічної обробки.

На підставі експериментальних досліджень встановлена динаміка зміни кольору хлорофілвмісної сировини в процесі теплової обробки. Визначені параметри попередньої обробки сировини, які запобігають неконтрольованому окисленню хлорофілів, його видозмінам, а також максимально дають змогу зберегти та підвищити вміст хлорофілу у кінцевому продукті. В ході проведених експериментальних досліджень був встановлений оптимум рН середовища, температури бланшування та тривалість обробки сировини, за якими визначено оптимальний режим обробки хлорофілвмісної сировини.

Основні зусилля по збереженню зеленого кольору консервованих овочів з листових культур були спрямовані на збереження хлорофілу і його зелених похідних - хлорофілідів, а також на стабілізацію органолептичних показників шляхом утворення їх хелатних комплексів з іонами цинку. Визначені чинники, що впливають на феофітінізацію пігментного комплексу зелених листових овочів. Встановлено параметри технологічної обробки, які запобігають видозміні хлорофілу і забезпечують його максимальне збереження в готовому продукті та стабілізацію органолептичних показників продукту.

Досліджено вплив параметрів промислової стерилізації консервів з різними показниками активної кислотності на константи деструкції хлорофілів.

На підставі узагальнення теоретичних та експериментальних досліджень розроблені рецептури, технологічні схеми та параметри виробництва хлорофілвмісних консервованих продуктів із листових овочів: «Пюре зі шпинату, петрушки і кропу», «Шпинат натуральний».

Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри біотехнології, консервованих продуктів і напоїв Одеської національної академії харчових технологій.

Ключові слова: хлорофіли, хлорофіліди, пігментний комплекс, хелатні комплекси, попередня обробка, витримка сировини.

АННОТАЦИЯ

Кузнецова К.Д. Разработка технологии хлорофиллсодержащих консервированных продуктов из листовых овощей – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук 05.18.13 - технология консервированных и охлажденных пищевых продуктов, Одесская национальная академия пищевых технологий Министерства образования и науки Украины, Одесса 2014.

Диссертация посвящена разработке технологии производства консервированных продуктов из листовых овощей на основе хлорофилла и установлению путей стабилизации пигментного комплекса в процессе технологической обработки.

Хлорофиллы в значительной мере обуславливают показатели качества продуктов переработки зеленых листовых культур, как органолептические, так и биологические. Пути стабилизации хлорофилла связывают с химическими либо биохимическими факторами влияния на ферментную систему сырья, введения антиоксидантов, добавлением солей различных металлов, либо физическими – криоскопическим воздействием. Введение добавок по-разному влияет на сохраняемость пигментного комплекса. В частности, защитное действие оказывают растительные полисахариды, соли, органические кислоты, жирорастворимые вещества (токоферолы, каротиноиды). Положительный эффект также вызывает введение отдельных аминокислот и полипептидов (белков), некоторых витаминов. Кислоты способствуют деградации хлорофиллов.

Идентификацию хлорофиллов и их производных определяют на основе характеристик поглощения видимого света. Видимые спектры хлорофиллов а и b и их производных характеризуются полосами поглощения в красной области спектра в диапазоне длин волн 600...700 нм и в синей области 400...500 нм.

С учетом особенностей химической природы зеленых листовых культур разработаны способы стабилизации зеленого цвета консервированных продуктов из листовых культур путем образования их хелатных комплексов с ионами цинка. В ходе температурной обработки зеленых листовых овощей в температурном диапазоне 60...70 °С активизируется фермент хлорофиллаза, катализирующий отщепление фитола от хлорофиллов, образуя хлорофиллиды. При дальнейшем повышении температуры активность хлорофиллазы уменьшается. Превращение хлорофилла при температуре выше 70 °С происходит согласно следующей последовательности: хлорофилл → феофитин → пиреофитин. При бланшировании листовых культур первые 10...15 минут наблюдается резкое снижение содержания хлорофилла и возрастание феофитина. В ходе дальнейшего теплового воздействия содержание феофитина постепенно падает и растет содержание пиреофитина. В кислой среде ионы Mg^{2+} в молекуле хлорофилла легко замещаются ионами цинка или меди с образованием комплексов с металлами, которые имеют зеленый цвет. Ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} образуют комплексы с феофитином и пиреофитином, которые стабильны даже при рН 2,0.

VO18440
ОНАХТ
11.10.2014

Экспериментально исследовано влияние выдержки зеленых листовых культур в водных растворах цинка с концентрацией ионов Zn^{2+} в пределах 5...30 мг / 100 г при комнатной температуре на протяжении 1...2 часов на суммарное количество хлорофиллов и каротиноидов. Исследования показали, что в сырье, выдержанном в заданных условиях, повышается содержание хлорофиллов и суммарных каротиноидов. Лучший результат наблюдался при выдержке зелени шпината в растворе с концентрацией ионов цинка, что составляет 30 мг/100 г. При такой обработке содержание хлорофиллов и суммарных каротиноидов в сырье увеличилось почти втрое. Установлено, что наилучшим способом стабилизации зеленой окраски консервированных хлорофиллсодержащих овощей является добавление солей цинка в раствор для бланширования, что увеличивает проницаемость мембран растительной ткани в ходе тепловой обработки. Установлено оптимальное количество введения ионов Zn^{2+} в раствор для бланширования листовых культур, что составляет 30 мг/100 г.

Суточная потребность взрослого человека в хлорофилле составляет 100 мг в день, в пересчете на сухую биомассу, это 10...13 г, а на свежую массу – 150...200 г. Рекомендуемая доза должна быть еще выше, исходя из того, что хлоропласты разрушаются в желудочно-кишечном тракте. Разработанный способ предварительной обработки листовых овощей позволит обеспечить необходимый суточный уровень хлорофилла в организме человека на 40...50%. Для этого необходимо ежедневно употреблять в пищу 100...150 г данного продукта.

Для изучения влияния предварительной обработки листовых культур с образованием производных хлорофилла - хлорофиллидов и хелатных комплексов феофитина и пиррофеофитина с металлами на изменение пигментного комплекса при хранении готовых продуктов, была исследована динамика изменения цвета готовых продуктов на протяжении 9-месячной выдержки. В процессе хранения хлорофиллсодержащих консервированных продуктов потери хлорофиллов для ассортимента «Пюре из шпината, петрушки и укропа» составило в среднем 10 %, а для консервов «Шпинат натуральный» - 5 % соответственно.

Исследовано влияние параметров промышленной стерилизации консервов с различными показателями активной кислотности. Рассчитаны константы деструкции хлорофиллов при термической обработке продуктов с активной кислотностью в пределах 3,0...7,5 в температурном поле 120 ± 2 °C, свидетельствующие о том, что с повышением значения pH степень деструкции пигментов уменьшается. На основании проведенных исследований было разработано два ассортимента консервированных продуктов из листовых овощей с повышенной биологической ценностью, которые сохраняют зеленый цвет после тепловой обработки. Экономические расчеты подтверждают эффективность внедрения разработанных технологий в производство. Срок окупаемости инвестиций, вложенных в разработку и внедрение данных технологий в производство, будет составлять 0,64 года.

Разработанные технологии прошли промышленную апробацию, имеют проект нормативной и технологической документации (ТУ, ТИ).

Ключевые слова: хлорофилл, хлорофиллид, пигментный комплекс, листовые овощи, хелатные комплексы, предварительная обработка, выдержка сырья.

ANNOTATION

Kuznetsova K.D. Elaboration the technology of canned foods that contain chlorophyll. – Manuscript.

Dissertation for the degree of the candidate of technical sciences by specialty 05.18.13 - Technology of canned and chilled foods, Odessa National Academy of Food Technologies of the Ministry of education and science of Ukraine, Odessa 2014.

Thesis is devoted to the development of production technology of canned foods from leafy vegetables based on chlorophyll and establish ways to stabilize the pigment complex during processing.

The healing power of green plants is caused by chlorophyll content in them. Chlorophyll has bacteriostatic properties, increases cell resistance to the effects of free radicals, stimulates the production of interferon, promotes normal intestinal microflora and improves digestion. It helps the body remove the remnants of drugs, salts of heavy metals, toxins, supports the heart muscles, strengthens the vascular wall, improves microcirculation, increases the body's energy production. Chlorophyll provides stability of mood, sleep, resistance to stress.

The loss of green color in thermally processed vegetables is the result of the formation of pheophytin and piropheophytin. During blanching and industrial sterilization chlorophyll content is reduced by 70...100%. Major efforts to maintain green color of canned vegetables leaf cultures were aimed at the preservation of chlorophyll and its derivatives green - chlorophyllide as well as stabilization of organoleptic characteristics by formation of chelate complexes with zinc ions. Factors influencing pheophytinization of pigment complex of green leafy vegetables have been identified. Processing parameters to prevent modification of chlorophyll and ensure its maximum preservation of the finished product and the stabilization of the organoleptic characteristics of the product have been installed.

Results of the dissertation are used in the studying process of department biotechnology, canned foods and drink of Odessa National Academy of Food Technologies

Keywords: chlorophyll, chlorophyllide, pheophytin, pigment complex, biologically active substances, leafy vegetables.