

На правах рукописи

ЕРЕМЕЕВА Наталья Борисовна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРАКТОВ ИЗ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ
С АНТИОКСИДАНТЫМ ДЕЙСТВИЕМ
И РАЗРАБОТКА НАПРАВЛЕНИЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

Специальность 05.18.01 – Технология обработки, хранения и переработки
злаковых, бобовых, крупяных продуктов, плодоовощной продукции
и виноградарства

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Краснодар – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Макарова Надежда Викторовна

Официальные оппоненты: **Родионова Людмила Яковлевна**
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный аграрный университет имени И.Т. Трубилина», кафедра «Технология хранения и переработки растениеводческой продукции», профессор

Дрофичева Наталья Васильевна
кандидат технических наук,
ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия», лаборатория хранения и переработки плодов и ягод, научный сотрудник

Ведущая организация: Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Защита диссертации состоится «08» ноября в 2018 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.006.056.01 в ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. им. 40-летия победы, 39.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБНУ «Северо-Кавказский федеральный научный центр садоводства, виноградарства, виноделия» <http://www.kubansad.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, с указанием почтового адреса, телефона, электронной почты организации, фамилии, имени, отчества, должности лица, подготовившего отзыв, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 350901, г. Краснодар, ул. им. 40-летия победы, 39, тел./факс 8(861) 257-57-02, e-mail: kubansad@kubannet.ru.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат с.-х. наук



В.В. Соколова

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Использование растительного сырья для создания новых продуктов питания имеет ряд преимуществ за счет высокой биоактивности и биодоступности содержащихся в нем активных компонентов питания.

Плоды и ягоды имеют очень короткие сроки хранения, что определяет необходимость изыскания методов переработки для круглогодичного обеспечения населения указанной продукцией. Благодаря наличию биологически активных веществ растения определяют функциональную направленность получаемого продукта и придают важные технологические свойства, что позволяет исключить внесение ароматизаторов, красителей, консервантов.

Одним из способов сохранения полезных свойств плодов и ягод, в том числе антиоксидантных, в течение всего года является производство плодово-ягодных экстрактов и дальнейшее их использование в продуктах питания.

В связи с этим актуальной задачей является получение экстрактов при комплексном и рациональном использовании плодов и ягод в качестве исходного сырья.

Степень разработанности темы исследования. Теоретические и практические основы технологии экстракции обобщены в трудах отечественных и зарубежных ученых: Терлицкой В.А., Палагиной М.В., Касьянова Г.И., Алексеенко Е.В., Домарецкого В.А., Grosso С., Laroze L.E., Karabegovic I.T. и др. Анализ научных литературных данных позволил разработать технологию производства плодово-ягодных экстрактов с применением методов интенсификации процесса экстракции, а также определить возможные направления их использования. Ныне используемые методы, такие как мацерация, перколяция, позволяют лишь части ценных компонентов переходить в экстракт, тогда как значительные их количества остаются в отходах.

Цель работы – совершенствование технологии получения и применения экстрактов из плодово-ягодного сырья с антиоксидантным действием в производстве безалкогольных и пивных напитков.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать содержание фенольных веществ и антиоксидантной активности плодов и ягод, произрастающих в Самарской области, и перспективность их использования в качестве основы экстрактов с повышенным антиоксидантным действием;
- обосновать выбор ферментного препарата для предварительной обработки плодов и ягод;
- обосновать выбор технологических режимов и метода экстрагирования плодов и ягод, которые обеспечивают наибольшую сохранность БАВ;
- разработать технологию производства экстрактов плодов и ягод с высоким антиоксидантным действием;
- установить срок и условия хранения плодово-ягодных экстрактов на основании комплексной оценки их свойств;

- разработать комплект технической документации для промышленного производства плодово-ягодных экстрактов с повышенным антиоксидантным действием;
- разработать рецептуру и технологические режимы производства безалкогольных и пивных напитков с добавлением плодово-ягодных экстрактов при обеспечении высоких показателей качества;
- провести производственную апробацию исследования путем выработки опытных партий напитков, оценить экономическую эффективность от внедрения разработанных технологических решений.

Научная новизна. Научно обоснована усовершенствованная технология производства экстрактов из плодово-ягодного сырья, в основу которой положено применение ферментативного катализа сырья и ультразвуковой активации процесса экстрагирования. Доказана целесообразность использования ферментных препаратов Pectinex BE XXL, Pectinex Yieldmash Extra, Amylase AG 300 L, обеспечивающих полноту экстракции, увеличение выхода (на 49 %) и антиоксидантной активности (на 47 %) экстракта.

Доказано, что использование ультразвуковой экстракции по сравнению с другими методами активации (инфракрасная, микроволновая, надкритическая экстракция) позволяет получить плодово-ягодные экстракты с увеличением массовой концентрации фенольных веществ в 1,83 раза. Научно обоснованы параметры экстракции плодово-ягодного сырья: растворитель 75 %-ный этиловый спирт, температура экстракции 40 °С, продолжительность экстракции 90 мин, гидромодуль 1 : 10.

Установлено, что применение плодово-ягодных экстрактов в технологии безалкогольных и пивных напитков обеспечивает увеличение их антиоксидантной и антирадикальной активности.

Теоретическая и практическая значимость работы. Проанализированы современные методы экстракции плодово-ягодного сырья и способы их интенсификации. Предложен способ получения экстрактов из черной смородины, малины, вишни или черноплодной аронии, включающий предварительную обработку плодов и ягод ферментными препаратами и экстракцию при ультразвуковой активации процесса. Определены параметры экстракции, обеспечивающие высокий уровень сохранности БАВ. Установлены условия и сроки хранения экстрактов, обеспечивающие безопасность, сохранение антиоксидантных и потребительских свойств.

Разработаны технологии производства безалкогольных и пивных напитков с плодово-ягодными экстрактами, определены дозировки добавок к напиткам.

Разработаны проекты нормативной документации: ТУ, ТИ на экстракты; ТУ, ТИ на безалкогольные напитки, пивные напитки.

Предложенные технологии и рецептуры апробированы в производственных условиях предприятия на заводе ООО «Богатое» (Самарская область, Красноярский район).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты научного и экспериментального обоснования технологии плодово-ягодных экстрактов с высоким содержанием антиоксидантов.

2. Разработка направлений применения плодово-ягодных экстрактов в производстве безалкогольных и пивных напитков.

Методология исследований. Для решения поставленной цели применен системно-технический подход, включающий анализ продукции на всех этапах ее жизненного цикла.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения работы и результаты исследований доложены и обсуждены на научно-практических всероссийских и международных конференциях: III Международной научной конференции с элементами научной школы для молодежи «Качество и экологическая безопасность пищевых продуктов и производств», (г. Тверь, 2015 г.); Научно-практической конференции «Инновационные тенденции и сорта для устойчивого развития современного садоводства», (Самара, 2015 г.); IV Международной научной конференции «Пищевые инновации и биотехнологии», (Кемерово, 2016 г.).

Публикации. По результатам исследований, изложенных в диссертационной работе, опубликовано 43 печатных работ, в том числе 11 статей в издательствах, рекомендованных для опубликования основных результатов исследований ВАК Минобрнауки РФ, 1 статья опубликованная в зарубежном журнале, включенном в международную базу цитирования Scopus.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического описания, включающего 168 источников (в том числе 70 на иностранном языке) и 4 приложений; изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок и 41 таблицу.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Теоретические и экспериментальные исследования проводились автором в научно-исследовательской лаборатории кафедры «Технология и организации общественного питания» Самарского государственного технического университета. Испытания по получению экстрактов в надкритических условиях проводилось совместно с кафедрой химии Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет) (г. Самара). Определение микробиологических показателей безопасности осуществлялось совместно с испытательной лабораторией ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Самарской области» (г. Самара), лабораторией ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Самарской области» (г. Самара).

В качестве объектов исследования были выбраны ягоды и плоды, наиболее широко распространенные на территории Самарской области: черная смородина, малина (из коллекции ГБУ СО НИИ «Жигулёвские сады»), вишня и черноплодная арония (г. Самара); экспериментально полученные образцы из плодов и ягод: образец № 1 – экстракт из плодов и ягод (черная смородина, малина, вишня, черноплодная арония); образец № 2 – безалкогольный напиток с добавлением экстрактов из плодов и ягод (черная смородина, малина, вишня, черноплодная арония);

образец № 3 – пивной напиток с добавлением экстрактов из плодов и ягод (черная смородина, малина, вишня, черноплодная арония). В качестве экстрактов сравнения использовали вишневые экстракты фирмы Tereza-Inter (г. Москва).

В работе использовали традиционные методы по действующим стандартам. Массовая концентрация фенольных веществ определяли фотоколориметрическим методом с помощью реактива Folin-Ciocalteu's; флавоноидов – фотоколориметрическим методом с использованием хлорида алюминия и нитрита натрия; антоцианов – фотоколориметрическим методом путем измерения коэффициента поглощения при двух различных рН; восстанавливающая сила – по методу FRAP с 2,4,6-трипиридил-5-триазином; антиокислительную активность – фотоколориметрическим методом в системе линолевая кислота; антирадикальная активность – по методу DPPH со стабильным хромоген-радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом.

В работе применяли ферментные препараты пектолитического действия: Pectinex VE XXL, Pectinex Yieldmash Extra, Amylase AG 300 L (производство Novozymes, Дания).

Схема теоретических и экспериментальных исследований представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема проведения эксперимента

Весь цикл исследований состоял из нескольких логически взаимосвязанных этапов.

На первом этапе были изучены механизмы действия антиоксидантов на процесс радикального окисления, химический состав и полезные свойства черной смородины, малины, вишни и черноплодной аронии, проанализированы

современные методы экстракции плодово-ягодного сырья и способы их интенсификации, существующие пути применения экстрактов в пищевой промышленности, а также намечены основные направления работы.

Вторым этапом работы было проведено экспериментальное обоснование выбора основного сырья по наивысшей антиоксидантной активности выбранных сортов плодово-ягодного сырья (черной смородины, малины, вишни и черноплодной аронии).

Третий этап представлял собой совершенствование технологии получения экстракта из ягод и плодов с высокой антиоксидантностью. Установлены основные параметры экстракции с использованием инновационных методов (ультразвуковой, инфракрасной, микроволновой, надкритической экстракции), сроки и условия хранения полученных экстрактов. Также проведен анализ полученных коммерческих образцов экстрактов.

Четвертый этап работы посвящен разработке технологии получения безалкогольных напитков и пива с добавлением плодово-ягодных экстрактов. Для пива и напитков определены органолептические, физико-химические, антиоксидантные и микробиологические показатели.

Пятый этап был направлен на практическую реализацию результатов исследования. Разработаны технико-технологические карты и проекты технической документации. Осуществлена передача технической документации на производство пива с экстрактами на ООО «Богатое» (Самарская область), проведена опытно-промышленная апробация, оценена экономическая эффективность от внедрения разработанных технологических решений.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Обоснование выбора исходного сырья для получения плодово-ягодных экстрактов

Проделанный анализ литературы позволяет определить наиболее перспективное сырье для обогащения продуктов антиоксидантами. Таким перспективным сырьем могут быть плоды и ягоды, а именно черная смородина, малина, вишня и черноплодная арония. Выбор данного сырья обусловлен богатым химическим составом, широким спектром полезных свойств, а также широкой распространенностью на территории Самарской области.

Анализ исходного сырья показывает принципиальную возможность использования плодов и ягод в качестве источника антиоксидантов. Массовая концентрация фенольных веществ в ягодах черной смородине находится в пределах 434 ± 321 мг ГК/100 г ИС, малины – 528 ± 78 мг ГК/100 г ИС, черноплодной аронии – 1013 ± 22 мг ГК/100 г ИС, в плодах вишни – 653 ± 226 мг ГК/100 г ИС.

3.2 Совершенствование технологии производства плодово-ягодных экстрактов с использованием инновационных технологий

Следующей задачей исследования является совершенствование технологической схемы производства плодово-ягодных экстрактов. За основу была выбрана технология с применением классического метода мацерации. Исходная схема заключается в следующем: ягоды и плоды предварительно сортируют, моют, из плодов вишни вынимаются косточки, затем ягоды гомогенизируют.

Подготовленное таким образом сырье заливают растворителем (водой, этиловым спиртом или их смесью) и проводят экстракцию. Полученные экстракты фильтруют, концентрируют, разливают и хранят. В данной работе более детально изучены следующие этапы: обработка ферментами, экстракция и условия хранения готовых экстрактов.

3.2.1 Изучение влияния предварительной обработки ферментными препаратами на выход и антиоксидантную активность экстракта. При создании эффективной технологии переработки плодов и ягод для получения экстракта требуется знание специфики сырья и действия ферментов.

В данной работе исследуется влияние ферментных препаратов на химический состав и выход плодово-ягодных экстрактов. В ходе эксперимента было использовано три ферментных препарата: Pectinex BE XXL, Pectinex Yieldmash Extra, Amylase AG 300 L. Плоды и ягоды в соответствии с инструкцией предварительно были обработаны ферментными препаратами (2 % от массы плодов и ягод) в течение 120 мин, температура варьировалась в зависимости от используемого фермента: Pectinex BE XXL – 20–25 °С, Pectinex Yieldmash Extra и Amylase AG 300 L – при 50 °С. Далее обработанные плоды и ягоды подвергались экстракции 50 % водно-спиртовым раствором в соотношении 1 : 10 в течение 2 ч при температуре 40 °С, отфильтровывались. Жидкая часть проанализирована на антиоксидантную активность и выход экстракта. В качестве контроля использовали экстракты плодов и ягод без предварительной обработки ферментами.

Наблюдается тенденция роста содержания фенольных веществ в экстрактах с предварительной обработкой ферментными препаратами от 20,8 % (черная смородина, Pectinex Yieldmash Extra) до 46,5 % (малина, Pectinex Yieldmash Extra) по сравнению с контрольным образцом. Содержание флавоноидов в анализируемых экстрактах для черной смородины и малины также увеличивается в 2,02 (Pectinex Yieldmash Extra) и 5,78 (Pectinex BE XXL) раз соответственно. Для вишни и черноплодной аронии не наблюдается увеличения фенольных веществ и флавоноидов в экстрактах после обработки ферментными препаратами, однако это не приводит к их сокращению. Общее содержание антоцианов при обработке плодов и ягод ферментными препаратами практически не изменяется. Наиболее благоприятным для всех плодов и ягод является использование ферментного препарата Pectinex Yieldmash Extra.

Целесообразность использования ферментных препаратов в технологии производства определяется также выходом готового экстракта (табл. 1).

Таблица 1 – Влияние применения ферментных препаратов на содержание сухих веществ в экстракте и выход продукта

Фермент	Стадия и показатель							
	Экстрагирование: содержание сухих веществ, %				Готовый продукт: масса экстракта, %			
	ЧС	М	В	ЧР	ЧС	М	В	ЧР
Контроль	13,6	12,5	14,3	15,4	23,5	20,7	22,2	23,2
Pectinex BE XXL	19,8	17,8	19,3	20,5	32,7	24,7	30,3	30,7
Pectinex Yieldmash Extra	17,4	15,6	19,7	21,3	32,4	28,2	33,1	32,4
Amylase AG 300 L	16,8	14,9	18,9	20,4	31,1	24,0	31,2	30,4

Использование ферментных препаратов приводит к росту выхода конечного экстракта за счет увеличения массовой доли сухих веществ. Ферментный препарат Rectinex Yieldmash Extra позволяет достичь максимального эффекта: для черной смородины увеличение происходит в 1,37 раз, для малины – 1,36 раз, для вишни – 1,49 раз, для черноплодной аронии – 1,40 раза.

3.2.2 Сравнительный анализ различных методов активации процесса экстракции.

1. *Ультразвуковая экстракция (УЗ)*. Экстракция при использовании ультразвукового облучения является достаточно дешевым методом, требующим минимального аппаратного оформления. Экстракты получали с использованием ультразвукового прибора ПСБ-2835-05 при частоте 35 кГц при 40 °С в течение 2 часов. В качестве контрольной группы получали экстракты при 40 °С в течение 2 часов без использования УЗ.

Из рисунка 2 следует, что использование ультразвуковой обработки приводит к увеличению содержания фенольных веществ в экстракте до 1,5 раза. Использование УЗ позволяет незначительно увеличить содержание флавоноидов во всех получаемых экстрактах. Аналогично фенолам и флавоноидам, общее содержание антоцианов увеличивается при обработке получаемых экстрактов ультразвуковым излучением. Способность тормозить действие свободных радикалов DPPH при экстракции в условиях ультразвукового излучения для малины, вишни и черной смородины резко увеличивается.

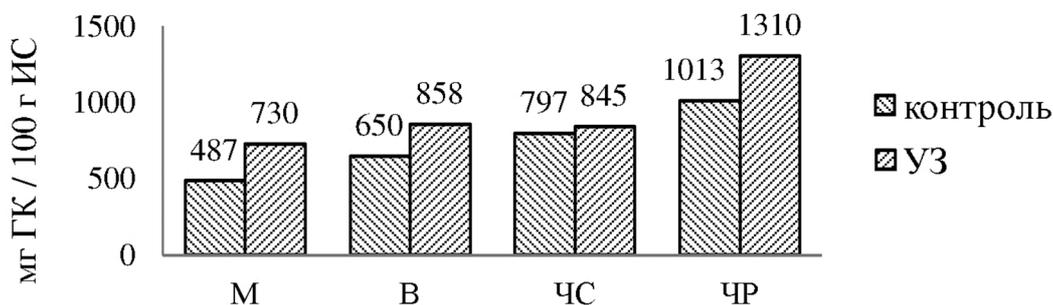


Рисунок 2 – Общее содержание фенольных веществ в экстрактах контрольной группы и экстрактах, полученных при УЗ обработки

Анализ экстрактов на восстанавливающую силу показывает, что антиоксидантность растет по сравнению с контрольной группой образцов. Для черной смородины и черноплодной аронии обработка УЗ позволила увеличить способность ингибирования линолевой кислоты.

2. *Инфракрасная экстракция (ИК)*. Использование ИК экстракции обусловлено высокой тепловой эффективностью и более быстрой скоростью нагрева по сравнению с конвективным нагревом. Экстракция при инфракрасной обработке проводилась следующим образом: выдерживали смесь плодов или ягод и 50 % водно-спиртового раствора в течение 2 часов под ИК-лампой мощностью 275 Вт (Anndesum IR lamp) при температуре 40 ± 1 °С. По окончании экстракции жидкая фаза была отделена от твердого остатка фильтрацией.

Использование ИК обработки, как показано на рисунке 3, способно приводить к увеличению массовой концентрации фенольных веществ по сравнению с контрольной группой экстрактов.

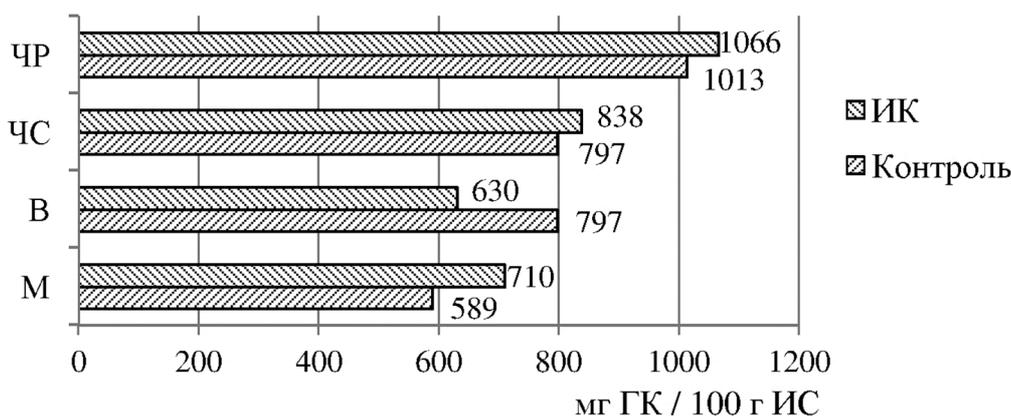


Рисунок 3 – Общее содержание фенольных веществ в экстрактах контрольной группы и экстрактах, полученных при ИК обработке

Аналогично общему содержанию полифенолов, использование инфракрасной обработки приводит к увеличению массовой концентрации флавоноидов в исследуемых экстрактах. Однако по показателю общего содержания антоцианов в экстрактах наблюдается следующая картина: для вишни и малины содержание антоцианов практически не изменилось по сравнению с контрольной группой, для черной смородины содержание антоцианов увеличилось в 2,07 раза, а для черноплодной аронии – уменьшилось в 2,09 раза. Для большего числа показателей наблюдается положительная тенденция при активации процесса экстракции ИК обработкой.

3. *Микроволновая экстракция (МВ)*. Микроволновое излучение достаточно активно используется при экстракции различных низкомолекулярных соединений из природного органического сырья. Экстракты были получены с использованием микроволновой обработки при мощности 90 и 700 Вт в течение 1 и 5 мин (1 мин 90 Вт, 1 мин 700 Вт, 5 мин 70 Вт).

Как видно из рисунка 4, наиболее благоприятными условиями для экстракции антиоксидантов из черноплодной аронии будет экстракция при микроволновой обработке при 90 Вт в течение 5 мин. В случае черной смородины и малины – экстракция в течение 1 мин при 90 Вт, вишни – классическая мацерация без использования МВ обработки. Результаты анализа всех экстрактов, полученных при 700 Вт в течение 1 мин, показывают, что такие условия отрицательно влияют на фенольные вещества, сокращая их массовую концентрацию.

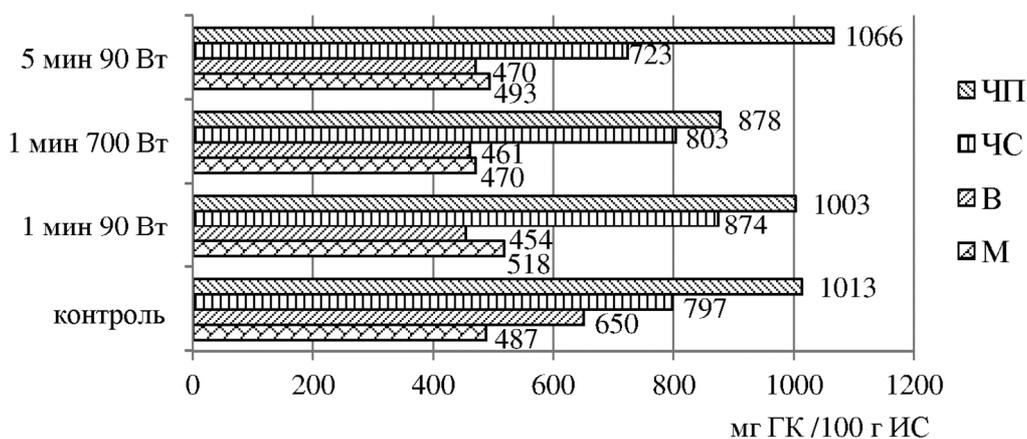


Рисунок 4 – Общее содержание фенольных веществ в экстрактах, полученных при МВ обработке

Аналогично фенольным веществам при анализе экстрактов на содержание флавоноидов для черной смородины и малины наиболее благоприятными условиями является экстракция при микроволновом излучении в течение 1 мин (90 Вт). В случае черноплодной рябины и вишни лидирующие позиции занимает мацерация без воздействия микроволнового излучения.

Наиболее оптимальными условиями экстракции при микроволновом излучении будут: экстракция в течение 1 мин при 90 Вт. Несмотря на то, что по некоторым показателям лидирующие позиции занимает классическая мацерация, сокращение временных параметров со 120 мин до 1 мин позволяет остановить выбор на микроволновой экстракции.

4. *Надкритическая экстракция (НК)*. Надкритическая экстракция и экстракция под давлением находят все большее применение в пищевой промышленности и родственных индустриях.

Надкритическая экстракция проводилась при давлении 40 МПа и температурах 120, 150 и 200 °С при использовании в качестве растворителя воды и спирта.

Как видно из рисунка 5, наибольшим содержанием фенольных соединений обладает водный экстракт, полученный в надкритических условиях при 150 °С, что превышает содержание фенолов в контрольном образце почти в 1,5 раза. При температуре 200 °С содержание фенольных веществ низкое, что свидетельствует о деструкции соединений. Определение содержания флавоноидов показало (рис. 5), что наилучшими условиями для экстракции этих соединений является надкритическая экстракция водой при 200 °С (936 мг/100 г), что в 4,6 раза превышает контрольную группу.

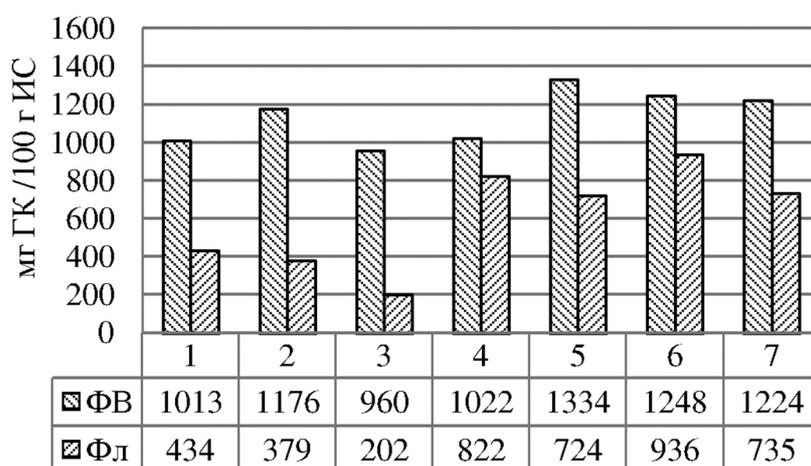


Рисунок 5 – Общее содержание фенольных соединений и флавоноидов в экстрактах черноплодной рябины, полученных в надкритических условиях:
 1 – спирт/вода (контроль); 2 – спирт (контроль); 3 – вода (контроль); 4 – вода надкритика 120 °С; 5 – вода надкритика 150 °С; 6 – вода надкритика 200 °С;
 7 – спирт 10 %-ный надкритика 120 °С

Определено, что каждый из анализируемых методов приводит к увеличению антиоксидантной активности экстрактов. Поэтому необходимо провести сравнение методов между собой на примере содержания фенольных веществ (рис. 6).

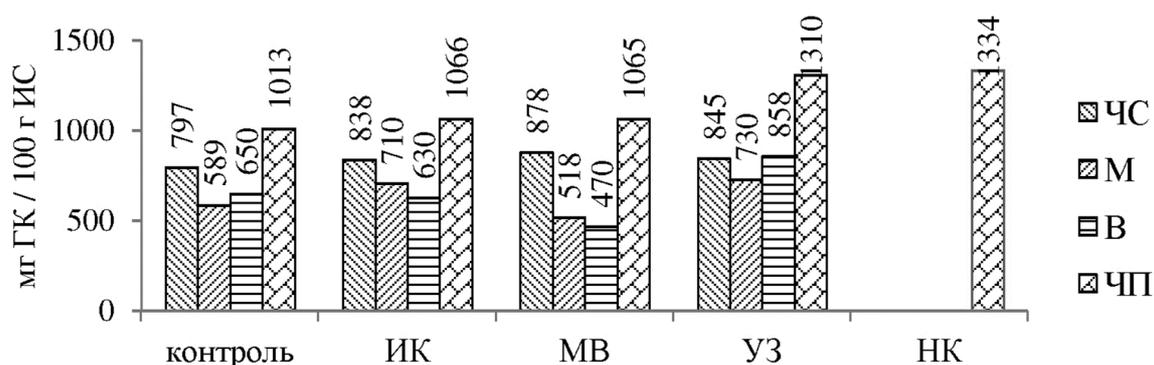


Рисунок 6 – Сравнение общего содержания фенолов в экстрактах при использовании различных инновационных методов

Было установлено, что для малины и вишни наиболее эффективным методом является экстракция при УЗ облучении, для черной смородины – МВ и УЗ экстракция практически на одном уровне, для черноплодной аронии – УЗ и НК также примерно на одном уровне с небольшим перевесом в пользу НК. Однако, чтобы минимизировать техническое оформление производства экстрактов, принято, что для всех видов плодов и ягод применима экстракция при УЗ облучении.

3.2.3 Подбор параметров экстракции при ультразвуковой обработке. Основным этапом, от которого зависят характеристики конечного продукта, является сам процесс экстрагирования. Для разработки технологии получения биологически активных экстрактов важен учет влияния на процесс экстракции следующих параметров: подбор растворителя, температура экстракции, время экстракции, модуль сырье/растворитель.

На первом этапе было необходимо провести подбор оптимального растворителя для производства экстракта из ягодного сырья. Для достижения этой цели были подобраны наиболее безопасные и экологически безвредные растворители – этиловый спирт, вода и их смеси в следующих соотношениях: 96 % C_2H_5OH , 75 % C_2H_5OH , 50 % C_2H_5OH , 25 % C_2H_5OH , H_2O (40 °С, 120 мин, гидромодуль 1 : 10). Наибольшей экстрактивной способностью фенольных веществ для всех плодов и ягод обладает 75 % этиловый спирт: 998 мг ГК/100 г ИС в экстрактах черноплодной аронии, 907 мг ГК/100 г ИС – черной смородины, 810 мг ГК/100 г ИС – вишни и 630 мг ГК/100 г ИС – малины (рис. 7). Наблюдается, что при уменьшении содержания этилового спирта в смеси спирт/вода уменьшается экстрактивная способность растворителя и у чистой вода она будет наименьшей.

На втором этапе эксперимента было определено влияние температуры на процесс экстракции. Чтобы определить оптимальную температуру экстракции были подобраны следующие диапазоны температур: 25–27 °С, 40–42 °С, 55–57 °С и 70–72 °С (120 мин, гидромодуль 1 : 10, 75 % этанол). Анализ экстрактов на общее содержание фенольных веществ показывает (рис. 8), что оптимальной температурой экстракции для ягод малины и вишни является температурный диапазон 40–42 °С. При температуре 25–27 °С экстракция идет медленно, а при более высоких температурах (55–57 °С и 70–72 °С) наблюдается разрушение термонестабильных соединений, что приводит к уменьшению содержания фенольных веществ в экстрактах.

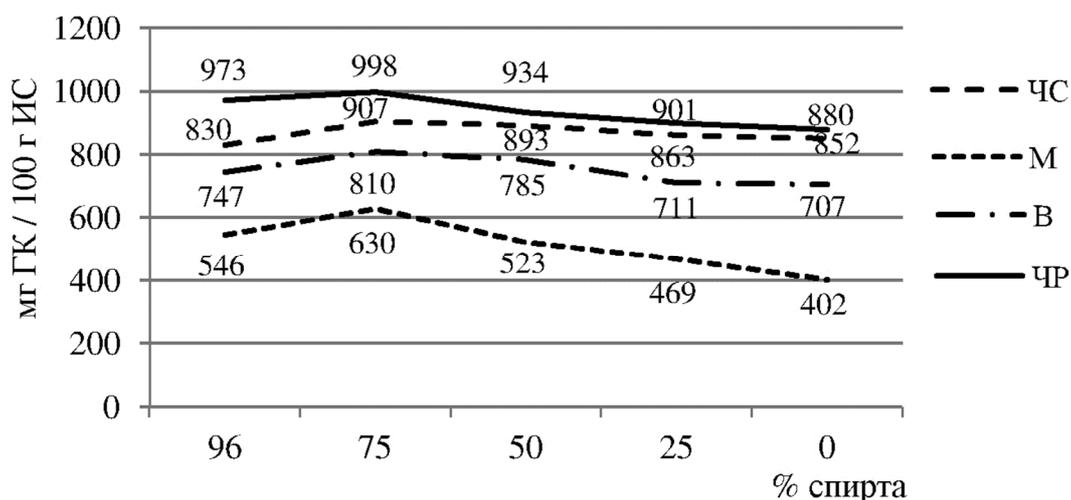


Рисунок 7 – Изменение общего содержания фенольных веществ в экстрактах в зависимости от используемого растворителя

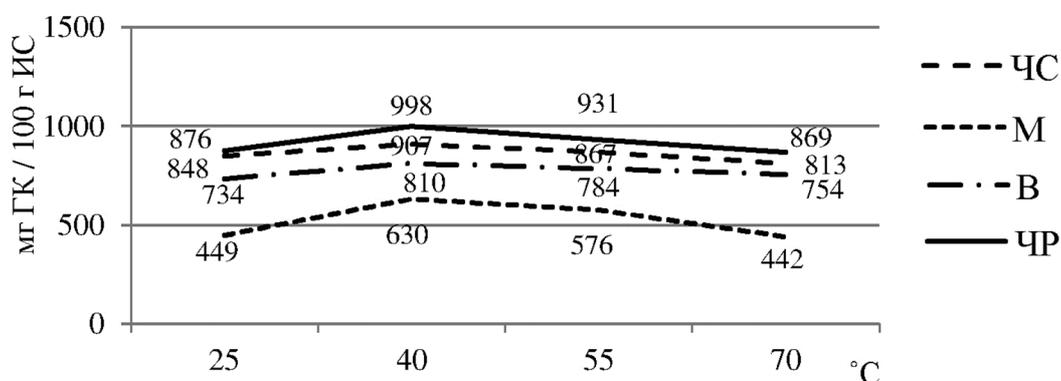


Рисунок 8 – Изменение общего содержания фенольных веществ в экстрактах в зависимости от температуры экстракции

Время экстракции определяет полноту прохождения процесса – более длительный процесс будет способствовать более полному извлечению целевых соединений. С другой стороны более длительный процесс экстрагирования требует больших энергозатрат. Поэтому важно найти баланс, при котором за выбранный наименьший промежуток времени будет достигнуто наибольшее извлечение экстрактивных веществ. Для определения оптимальной продолжительности процесса экстракцию проводили в течение 30, 60, 90, 120 и 150 мин (40 °С, гидромодуль 1 : 10, 75 % этанол). Наиболее оптимальной длительностью экстракции будет являться 90 мин (рис. 9). За это время процесс экстракции практически приходит в равновесие, а при увеличении длительности экстракции содержание фенольных веществ в анализируемых экстрактах увеличится незначительно.

На заключительном этапе эксперимента проводился подбор оптимального модуля сырье/растворитель. Полнота извлечения активных веществ будет прямопропорционально зависеть от количества используемого растворителя. Однако использование большого количества растворителя будет экономически невыгодным. Экстракт ягод получен при соотношении сырье/растворитель 1 : 5, 1 : 10 и 1 : 20 (75 % этанол, 40–42 °С, 90 мин). Экстракты, полученные при гидромодуле 1 : 5, имеют наибольшие показатели содержания фенольных веществ

(рис. 10). Это происходит из-за перенасыщения растворителя сухими веществами и, как следствие, система приходит в равновесие еще до того, как все биологически активные вещества перешли в экстракт. При гидромодуле 1 : 20 содержание фенольных веществ резко падает из-за разбавления биологически активных веществ в растворе. Поэтому был сделан вывод о том, что наиболее оптимальным показателем гидромодуля является 1 : 10.

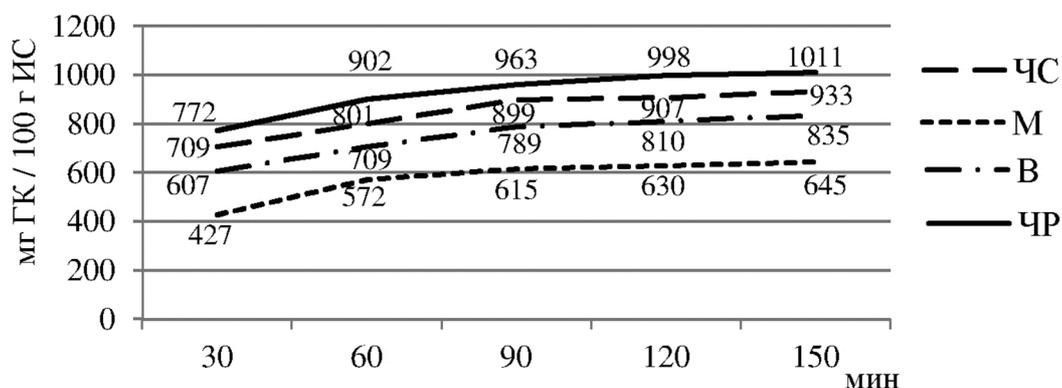


Рисунок 9 – Изменение общего содержания фенольных веществ в экстрактах в зависимости от времени экстракции

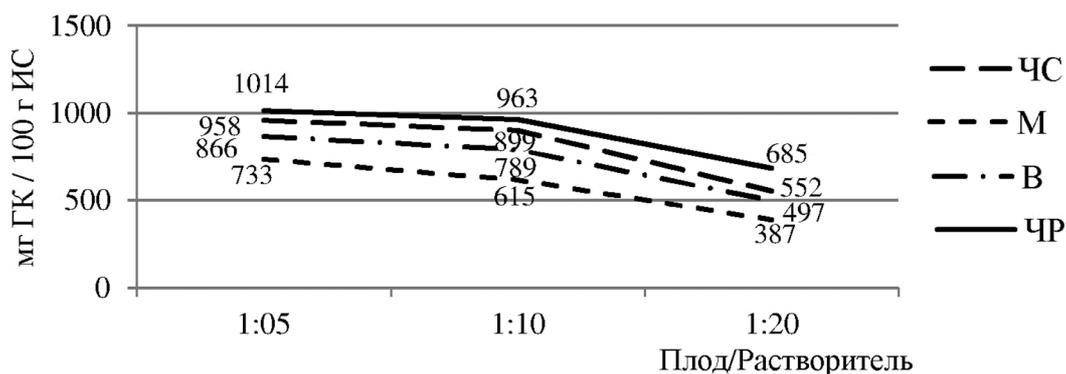


Рисунок 10 – Изменение общего содержания фенольных веществ в экстрактах в зависимости от гидромодуля

Таким образом, определены оптимальные параметры экстракции: ультразвуковое облучение 35 кГц, растворитель 75 % этанол, 40 °С, 90 мин, гидромодуль 1:10. Концентрирование экстрактов проводилось до содержания сухих веществ 65 %.

3.2.4 Исследование свойств полученных экстрактов. Полученные экстракты проанализированы по физико-химическим, антиоксидантным свойствам, что отмечено в таблице 2.

Установлено, что полученные экстракты по органолептическим и физико-химическим показателям соответствуют ГОСТу 18078-72. Кроме того, полученные экстракты обладают высокой антиоксидантной активностью, содержат большое количество фенольных веществ, флавоноидов и антоцианов.

Микробиологические показатели безопасности соответствуют требованиям ТР ТС 021/2011.

Таблица 2 – Физико-химические и антиоксидантные свойства плодово-ягодных экстрактов

Показатель	ЧС	М	В	ЧР
Ω _{PCB} , %	65	65	65	65
ω _к , %	9,2	5,5	7,1	5,0
ФВ, мг ГК / 100 г ИС	870	654	966	1315
ФЛ, мг К/ 100 г ИС	224	194	199	411
Ац, мг ЦГ/ 100 г ИС	255,72	50,81	197,22	508,10
АРА, ЕС ₅₀ , мг/мл	1,6	2,0	3,1	1,0
ВС, ммоль Fe ²⁺ /1 кг ИС	22,1	22,3	14,4	18,2
АОА, % инг	70,3	68,3	65,3	72,8
Витамин С, мг/100 г ИС	90,1	25,8	22,5	14,4

3.2.5 Сравнительная характеристика физико-химических и антиоксидантных свойств различных видов экстрактов. Следующим этапом являлось проведение сравнительного анализа по показателям антиоксидантной активности экстракта вишни, полученного автором работы (вишня 1), и трех видов вишневых экстрактов фирмы Tereza-Inter, заявленных как натуральные экстракты – вишня 7510/21, вишня 2214/21 и вишня 6510/21. Определено, что наибольшее количество фенольных соединений содержится в экстрактах вишня 1 и вишня 6510/21 (846 и 979 мг/100 г соответственно). Наибольшими показателями по всем параметрам обладают экстракт вишни (вишня 1), полученный из плодов, которые произрастающий на территории Самарской области, и экстракт вишня 6510/21 фирмы Tereza-Inter.

3.2.6 Установление сроков и условий хранения плодово-ягодных экстрактов. Прежде чем порекомендовать экстракты к использованию в пищевых продуктах, необходимо изучить их устойчивость в процессе хранения и определить оптимальные условия хранения. В эксперименте для экстрактов вишни и черноплодной аронии изучено изменение свойств в течение года при стандартных условиях хранения (с.у. – 4–5 °С, без доступа воздуха и света), а также при введении провоцирующих факторов, таких как температура (темп – 20–25 °С), постоянный источник света (свет – в условиях освещенности электрическим и дневным светом) и доступ кислорода (возд – при постоянном доступе атмосферного воздуха). Экстракты упаковывали методом горячего розлива в асептическую тару. Контрольными точками для измерения изменения показателей экстрактов являются 0 (свежеприготовленный экстракт), 3, 6, 9 и 12 месяцев.

Определена динамика снижения общего содержания фенольных веществ в экстрактах вишни (рис. 11,а) и черноплодной аронии (рис. 11,б). В течение всего срока при хранении в любых условиях наблюдается постепенное снижение содержания фенольных веществ в экстрактах. При стандартных условиях хранения для обоих видов экстрактов уменьшение содержания фенольных веществ минимально – в 1,41 и 1,24 раза для экстракта вишни и черноплодной аронии соответственно, после 12 месяцев хранения. Наименее благоприятно для обоих экстрактов воздействие атмосферного воздуха.

Данные по изучению микробиологических показателей в процессе хранения представлены в таблице 3.

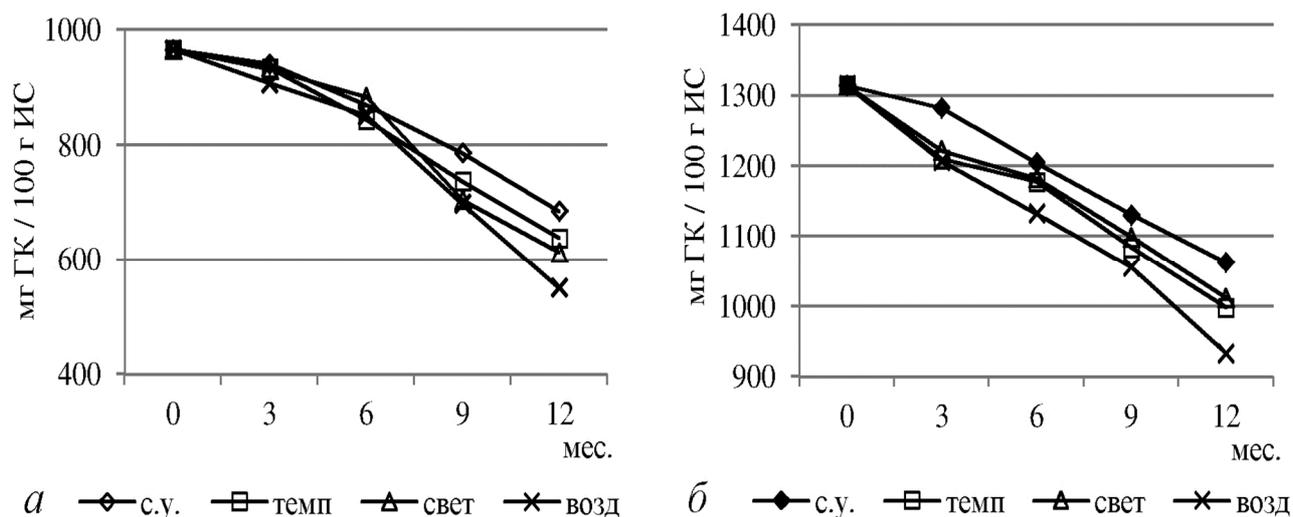


Рисунок 11 – Изменение общего содержания фенольных веществ при хранении в течение 12 месяцев при различных условиях: а) экстракт вишни; б) экстракт черноплодной аронии

Таблица 3 – Микробиологические показатели экстрактов вишни и черноплодной аронии через 12 месяцев хранения

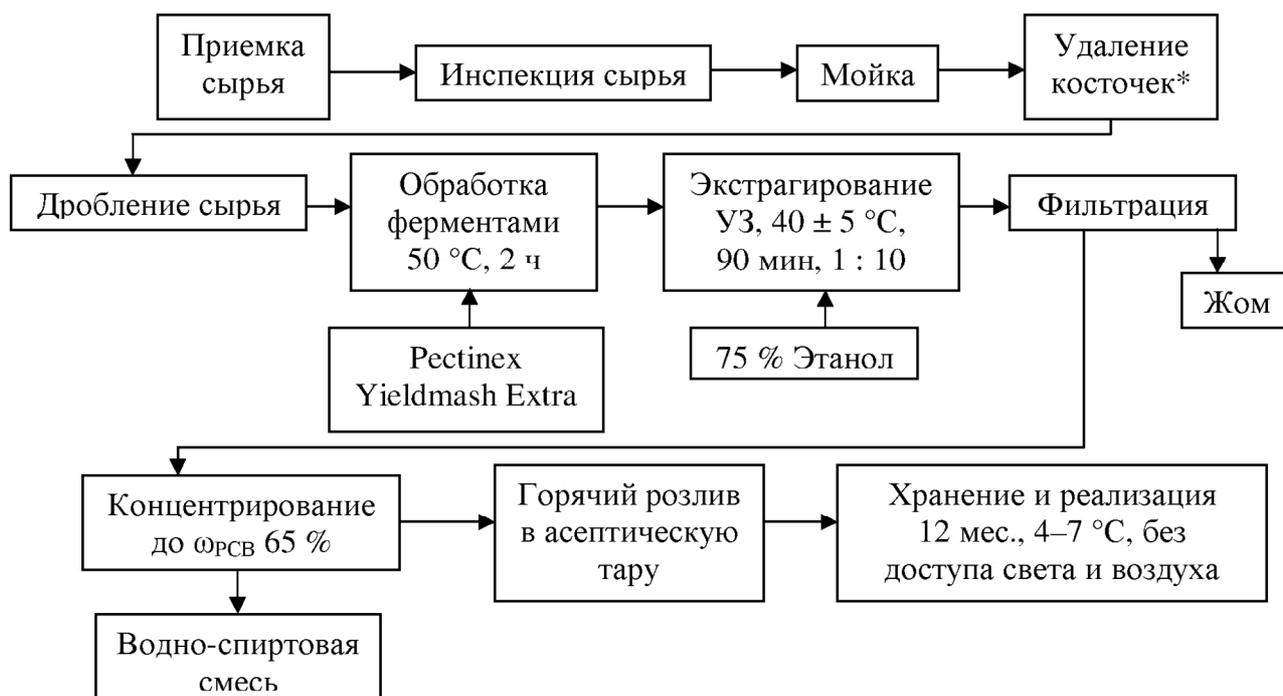
Показатель	Экстракт							
	Вишня				Черноплодная арония			
	С.у.	Темп	Свет	Возд	С.у.	Темп	Свет	Возд
КМАФАнМ, КОЕ/г	Нет	$3,2 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	Нет	$5,0 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
БГКП, КОЕ/г	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет
Дрожжи и плесени, КОЕ/г	Нет	$7,11 \cdot 10^5$	Нет	$2,36 \cdot 10^5$	Нет	$8,32 \cdot 10^5$	Нет	$3,43 \cdot 10^5$

При хранении экстрактов больше 12 месяцев, введение провоцирующих факторов приводит к обсеменению экстрактов, а также развитию дрожжей и плесеней выше норм, установленных требованиями ТР ТС 021/2011. В свою очередь хранение экстракта при стандартных условиях (4–5 °С, без доступа воздуха и света) в течение 12 месяцев позволяет сохранить микробиологическую безопасность получаемых экстрактов.

Рекомендуемый срок годности экстрактов 12 мес. при температуре 4–7 °С, без доступа света и воздуха, при этом пик антиоксидантной активности экстрактов будет приходиться на первые полгода хранения.

3.2.7 Технология получения плодово-ягодных экстрактов с применением инновационных технологий. Блок-схема производства экстрактов представлена на рисунке 12.

На основании экспериментальных данных установлены оптимальные технологические режимы процесса получения экстракта: ферментирование сырья ферментным препаратом Pectinex Yieldmash Extra при 50 °С в течение 120 мин, экстрагирование 75 % этиловым спиртом, при ультразвуковом излучении 35 кГц, температуре 40 ± 5 °С, 90 мин, гидромодуре 1:10. Концентрирование рекомендовано проводить под вакуумом до содержания сухих веществ 65 %.



* для вишни

Рисунок 12 – Блок-схема получения экстракта из плодов и ягод

3.3 Разработка технологии получения напитков на основе плодово-ягодных экстрактов

3.3.1 Разработка технологии получения безалкогольных напитков с плодово-ягодными экстрактами. Полученные в оптимальных условиях экстракты были использованы для приготовления безалкогольных напитков на основе плодово-ягодных экстрактов.

Для определения количества вводимого экстракта в безалкогольный напиток была проведена оценка качества по органолептическим показателям дегустационной комиссией. В основе безалкогольного напитка – питьевая вода (1000 г), сахар (30 г) и экстракт в количестве 10, 20, 30, 40 или 50 г. В результате установлено, что введение 20 г для всех экстрактов наиболее оптимально по органолептическим показателям. Органолептические профили напитков представлены на рисунке 13.

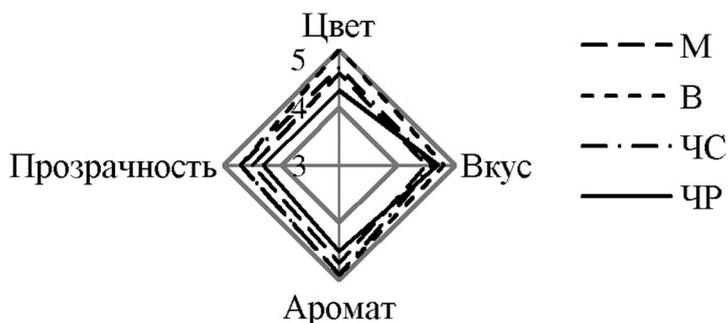


Рисунок 13 – Органолептический профиль безалкогольного напитка с экстрактами

Изготовление безалкогольных напитков с плодово-ягодными экстрактами проводится по следующей схеме: водоподготовка → приготовление сахарного

сиропа → купажирование с плодово-ягодным экстрактом → пастеризация → охлаждение → розлив и упаковка → хранение.

Показатели антиоксидантной активности безалкогольных напитков с добавлением экстрактов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели антиоксидантной активности безалкогольных напитков с плодово-ягодными экстрактами

Показатель	Добавляемый экстракт			
	ЧС	М	В	ЧР
ФВ, мг ГК/100 г ИС	205	173	187	211
Фл, мг К/100 г ИС	111	97	129	148
Ац, мг ЦГ/100 г ИС	49,14	46,63	43,46	40,11
АРА, ЕС ₅₀ ²⁺ , мг/мл	184	128	99	77
ВС, ммоль Fe /1 кг ИС	2,16	1,71	3,51	3,42
АОА, % инг	26	21	18	28
Витамин С, мг/100 г ИС	6,2	6,0	5,7	5,5

Разработанные безалкогольные напитки с добавлением экстрактов были проанализированы по показателям безопасности на соответствие требованиям ТР ТС 021/2011 и выявления гарантийных сроков годности.

Разработанные безалкогольные напитки разливали в стеклянные бутылки объемом 0,5 л, хранили при температуре 18 ± 2 °С и относительной влажности воздуха не более 75 %.

3.3.2 Разработка технологии получения пивных напитков с плодово-ягодными экстрактами. Полученные в оптимальных условиях экстракты были использованы для приготовления пивных напитков с плодово-ягодными экстрактами.

Определение количества вводимого в пиво экстракта проводилось посредством органолептического анализа дегустационной комиссией. Пивной напиток сварен согласно рецептуре пива «Sladek» Чешское пиво на заводе ООО «Богатое» (Самарская область, Красноярский район). Экстракт добавлен после стадии дображивания в количестве 1, 2, 3, 4 или 5 %.

Установлено, что введение 3 % экстракта в пиво наиболее оптимально по органолептическим показателям. Органолептические профили пивного напитка с плодово-ягодными экстрактами представлены на рисунке 14.

Общая блок-схема производства пивного напитка с плодово-ягодными экстрактами представлена на рисунке 15.

Для пивного напитка с экстрактами была проведена оценка физико-химических показателей, которые полностью соответствуют ГОСТ 31711-2012. Показатели антиоксидантной активности пивного напитка с добавлением экстрактов представлены в таблице 5.

Разработанные пивные напитки с добавлением экстрактов были проанализированы по показателям безопасности на соответствие требованиям ТР ТС 021/2011 и выявления гарантийных сроков годности. Полученные пивные напитки разливали в стеклянные бутылки объемом 0,5 л, хранили при температуре 18 ± 2 °С и относительной влажности воздуха не более 75 %.

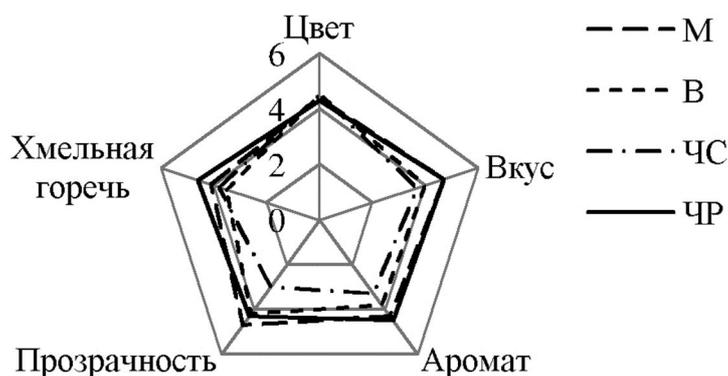


Рисунок 14 – Органолептический профиль пивного напитка с экстрактами

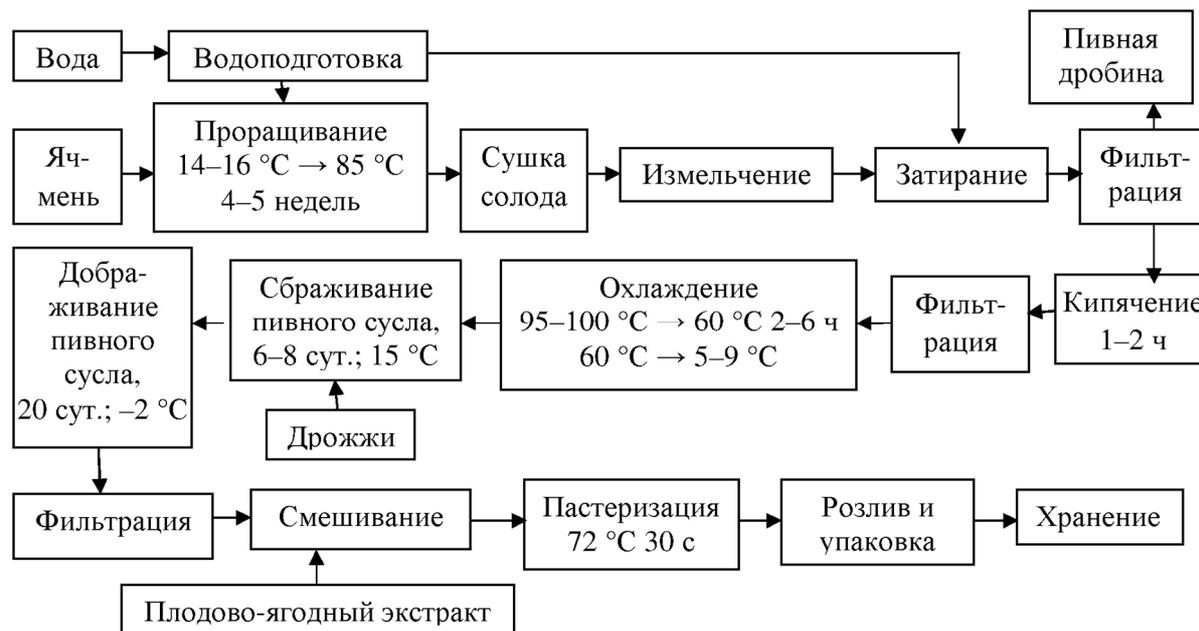


Рисунок 15 – Блок-схема производства пивного напитка с плодово-ягодными экстрактами

Таблица 5 – Показатели антиоксидантной активности пивного напитка с плодово-ягодными экстрактами

Показатель	Добавляемый экстракт			
	ЧС	М	В	ЧР
ФВ, мг ГК/100 г ИС	303	276	282	321
ФЛ, мг К/100 г ИС	145	108	158	176
Ац, мг ЦГ/100 г ИС	66,75	57,32	54,84	70,41
АРА, ЕС ₅₀ , мг/мл	88,32	74,11	65,37	41,96
ВС, ммоль Fe ²⁺ /1 кг ИС	7,84	6,86	5,33	10,12
АОА, % инг	24	28	22	27
Витамин С, мг/100 г ИС	6,7	6,4	6,6	6,2

Оценка экономической эффективности производства предлагаемых безалкогольных и пивных напитков свидетельствует о высокой результативности производства данного продукта. Рост результативности производства предлагаемых безалкогольных напитков составил 4,0 п.п. (с экстрактом черноплодной рябины) и 7,3 п.п. (с экстрактом вишни). Рост рентабельности производства пива с экстрактом малины и с экстрактом черной смородины по сравнению с контролем составил 5,7 п.п. и 4,4 п.п. соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что плоды и ягоды черной смородины, малины, вишни и черноплодной аронии являются перспективными в качестве основы экстрактов с повышенным антиоксидантным действием. Массовая концентрация фенольных веществ в ягодах черной смородины находится в пределах 434 ± 321 мг ГК/100 г ИС, малины – 528 ± 78 мг ГК/100 г ИС, черноплодной аронии – 1013 ± 22 мг ГК/100 г ИС, в плодах вишни – 653 ± 226 мг ГК/100 г ИС.

2. Определено, что наибольшее увеличение выхода и антиоксидантной активности для всех плодов и ягод происходит при использовании ферментного препарата Pectinex Yieldmash Extra. Содержание фенольных веществ в экстрактах с предварительной обработкой ферментными препаратами увеличивается от 120,8 % (черная смородина) до 146,5 % (малина). Выход экстракта увеличился для черной смородины в 1,37 раза, для малины – 1,36 раза, для вишни – 1,49 раза, для черноплодной аронии – 1,40 раза.

3. Выявлено, что ультразвуковая, инфракрасная, микроволновая, надкритическая экстракции позволяют увеличить антиоксидантные свойства получаемых экстрактов, однако наибольшее увеличение выхода фенольных веществ по сравнению с классической мацерацией наблюдается при использовании УЗ обработки – в 1,1–1,3 раза в зависимости от природы плодов и ягод;

4. Теоретически обоснованы и установлены оптимальные параметры экстракции плодово-ягодного сырья: растворитель 75 % этиловый спирт, температура экстракции 40 °С, продолжительность экстракции 90 мин, гидромодуль 1 : 10.

5. Установлено, что рекомендуемый срок годности экстрактов 12 мес. при температуре 4–7 °С без доступа света и воздуха. Пик антиоксидантной активности экстрактов будет приходиться на первые полгода хранения. В течение всего периода хранения экстракты обладают высокими потребительскими и физико-химическими свойствами;

6. Разработан комплект технической документации (ТУ и ТИ) для промышленного производства плодово-ягодных экстрактов с повышенным антиоксидантным действием;

7. Разработана рецептура и технологические режимы производства безалкогольных и пивных напитков с добавлением плодово-ягодных экстрактов при обеспечении высоких показателей качества. Добавление 2 % экстракта в безалкогольный напиток и 3 % в пивной напиток положительно сказывается на АОО продукта.

8. Получена опытно-производственная выработка партия напитков функционального назначения, рассчитана экономическая эффективность от внедрения разработанной продукции.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Макарова, Н.В. Ягоды красной смородины и малины урожая 2014 г. из коллекции ГБУ СО НИИ «Жигулёвские сады» как эффективные антиоксиданты / Н.В. Макарова, О.Р. Баркова, **Н.Б. Еремеева**, А.В. Демидова, О.И. Азаров,

Л.Г. Деменина, Т.А. Чаплыгина, М.И. Антипенко // Пищевая промышленность. – 2015. – № 3. – С. 27–30.

2. Макарова, Н.В. Изучение химического состава и антиоксидантных свойств черной смородины урожая 2014 г. из коллекции ГБУ СО НИИ «Жигулевские сады» / Н.В. Макарова, **Н.Б. Еремеева**, О.Р. Баркова, А.В. Демидова, О.И. Азаров, Л.Г. Деменина, Т.А. Чаплыгина, М.И. Антипенко // Пищевая промышленность. – 2015. – № 4. – С. 35–37.

3. **Еремеева, Н.Б.** Зависимость антиоксидантной активности экстрактов черной смородины от используемого растворителя / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2015. – № 8. – С. 40–42.

4. **Еремеева, Н.Б.** Химический состав новых сортов ягод: малины, красной и черной смородины / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова, О.Р. Баркова, А.В. Демидова, О.И. Азаров, Л.Г. Деменина, Т.А. Чаплыгина, М.И. Антипенко // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2015. – № 9. – С. 37–40.

5. **Еремеева, Н.Б.** Влияние используемого растворителя на антиоксидантную активность экстрактов вишни / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – Т. 39. – № 4. – С. 26–29.

6. **Еремеева, Н.Б.** Химический состав и антиоксидантные свойства сортовой вишни, произрастающей в Самарской области / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова, А.В. Демидова, Т.О. Быкова // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2016. – № 3. – С. 34–37.

7. **Еремеева, Н.Б.** Использование ультразвукового излучения для экстракции антиоксидантов из ягод / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Пищевая промышленность. – 2016. – № 5. – С. 63–65.

8. **Еремеева, Н.Б.** Антиоксидантная активность экстрактов черноплодной рябины, полученных в надкритических условия / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 42. – № 3. – С. 12–18.

9. **Еремеева, Н.Б.** Применение микроволнового излучения для оптимизации процесса экстракции плодово-ягодного сырья / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Известия вузов. Пищевая технология. – 2017. – № 5–6. – С. 47–51.

**Статьи, опубликованные в журналах,
включенных в международные базы цитирования**

10. **Еремеева, Н.Б.** Сравнительная оценка антиоксидантной активности экстракта вишни, полученного из местного сырья, и экстрактов вишни из торговой сети / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Вопросы питания. Приложение – 2016. – Т. 85. – № 2. – С. 188–189.

11. Makarova, M.V. Antioxidant activity and chemical composition of black currant and raspberry of Samara's Region, 2014 / N.V. Makarova, **N.B. Eremeeva** // American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture – 2015. – № 9 (5). – P. 22–27.

12. **Еремеева, Н.Б.** Влияние технологии экстракции на антиоксидантную активность экстрактов плодов черноплодной рябины / **Н.Б. Еремеева**, Н.В. Макарова // Вестник Мурманского государственного технического университета. – 2017. – Т. 20. – № 3. – С. 600–608.

ПРИНЯТЫЕ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЯ

м.д. РСВ, %	– массовая доля растворимых сухих веществ
м.д. К, %	– массовая доля титруемых кислот
м.д. Сах., %	– массовая доля редуцирующих сахаров
ФВ	– общее содержание фенольных веществ
Фл	– общее содержание флавоноидов
Ац	– общее содержание антоцианов
АРА	– антирадикальная активность (метод DPPH)
ВС	– восстанавливающая сила
ГК	– галловая кислота
К	– катехин
ЦГ	– цианидин-3-гликозид
ИС	– исходное сырье
АОА	– антиокислительная активность
ЧС	– черная смородина
М	– малина
В	– вишня
ЧР	– черноплодная арония
УЗ	– ультразвуковое облучение
ИК	– инфракрасное облучение
МВ	– микроволновое облучение
НК	– надкритическая экстракция

ЕРЕМЕЕВА Наталья Борисовна

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 04.09.2018.

Печать трафаретная. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 1937.

Отпечатано в ООО «Издательский Дом – ЮГ»

350072, г. Краснодар, ул. Зиповская, 9, литер «Г», оф. 41/3,

Тел. +7(918) 41-50-571

e-mail: id.yug2016@gmail.com

Сайт: www.id-yug.com