

УДК 664.841:664.859.4

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ГОМОГЕННЫХ ФРУКТОВЫХ И ОВОЩНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА

Кондратенко В.В., канд. техн. наук, Костылёв А.С., Пацюк Л.К.,  
Федосенко Т.В., Наринянц Т.В.

*Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал  
Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный  
научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН (Видное, Московская область)*

**Реферат.** Показана высокая доля неопределённости в существующих представлениях об изменении окислительно-восстановительных свойств продукта в результате технологической трансформации сырья в пищевой продукт. На основании экспериментальных данных динамики показателя восстановительной способности при производстве гомогенных фруктовых и овощных продуктов установлено, что преобладающее воздействие на формирование RH в процессе переработки плодов тыквы и абрикосов оказывает термическая обработка при стерилизации; в процессе переработки плодов вишни, малины, моркови и груши – совокупность внешних активных факторов второй и четвертой реперных точек общепринятой технологии пюреобразных фруктовых и овощных продуктов. Полученные данные являются первичными в общей картине формирования окислительно-восстановительных свойств гомогенных продуктов.

**Ключевые слова:** антиоксидантная активность, восстановительный потенциал, гомогенные продукты, производство

**Summary.** A high share of uncertainty in existing ideas about the change in oxidation-reduction properties of a product as a result of technological transformation of raw materials into a food product is shown. Based on the experimental data of the reduction properties factor (RH) dynamics in the homogeneous fruit and vegetable food items production, it is established that the prevailing effect on the formation of RH within processing pumpkin and apricots is provided by heat treatment during sterilization; within processing cherries, raspberries, carrots and pears – a set of external active factors accompanied the second and fourth reference points of the conventional technology of fruit and vegetable puree. The data obtained are primary in the overall picture of the oxidation-reduction properties formation in homogeneous products.

**Key words:** antioxidant activity, reduction potential, homogeneous products, processing

**Введение.** В условиях непрерывно ухудшающейся экологической обстановки одним из обязательных составляющих минимизации негативного воздействия отрицательных факторов внешней среды на здоровье человека является формирование ежедневного рациона питания с повышенным содержанием антиоксидантов – компонентов, препятствующих нецелевому окислению эссенциальных нутрицевтиков, а также способствующих инактивации свободных радикалов. В настоящее время существует два варианта внесения антиоксидантов в пищевой продукт: в качестве вспомогательной добавки, либо – в нативном виде в составе исходного сырья [1, 2]. Известно, что к числу эффективных источников антиоксидантов (флавоноидов, полифенолов, танинов, аскорбиновой кислоты, каротиноидов, кумаринов и др.) относятся овощи и фрукты, а также продукты их переработки [3, 4]. Восстановительная активность антиоксидантов во многом определяется не только химическими свойствами самих веществ, но средой, в которой они находятся. В то же время совокупность физико-химических свойств пищевых продуктов в целом определяется суперпозицией физико-химических свойств отдельных компонентов, содержащихся в них. При этом общую картину усложняет факт возможного проявления синергических и/или антагонистических взаимодействий между отдельными компонентами. Так, иссле-

дования [5] показали, что при совместном нахождении в одной гомогенной среде  $\beta$ -криптоксантин и  $\gamma$ -токоферол в значительной степени ингибируют антиоксидантные свойства друг друга.

В дополнение к этому, в процессе технологической переработки сырья, прежде чем превратиться в пищевой продукт, подвергается действию совокупности внешних активных факторов среды. В основном это термическое воздействие, контакт с кислородом воздуха и контакт с металлическими поверхностями. В результате – потенциально – это может вызывать деградацию различной глубины некоторой части нативных компонентов сырья, что неизбежно должно приводить к изменению совокупных окислительно-восстановительных свойств всего продукта [6-8]. С другой стороны, авторы [9], ссылаясь на более ранние работы других исследователей, отмечают, что в случае с фруктовыми соками обычная термическая обработка далеко не всегда приводит к сколько-нибудь существенному снижению содержания каротиноидов, особенно при температуре обработки (пастеризация) менее 100 °С. Также авторы отмечают относительно малое снижение содержания аскорбиновой кислоты в процессе термической деградации, не смотря на то, что аскорбиновая кислота традиционно считается исключительно термолабильным компонентом [6]. Кроме того, крайне незначительной является термическая деградация фенольных компонентов (не более 2 % при температуре 90 °С при продолжительности процесса 240 мин), в отличие от антоцианов, устойчиво деградирующих при той же температуре более чем на 60 % за 120 мин. В отдельных случаях за счёт перехода из нерастворимой формы в растворимую в процессе термической обработки отмечено [10] даже некоторое увеличение содержания отдельных антиоксидантных компонентов (например, при кипячении и обработкой паром содержание  $\beta$ -каротина, лютеина,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -токоферола может увеличиваться за счёт их растворения в жидкой фазе, а за счёт растворения в жидкой фазе фосфатов, являющихся синергистами аскорбиновой кислоты, в отдельных случаях при термической обработке антиоксидантная способность в целом также может увеличиваться). Предположительно, одной из причин подобного отклика на термическое воздействие является сама среда – гомогенный жидкий продукт. Так, авторы [11] показывают, что термическая обработка специй (на примере чёрного перца) в течение 5 мин при температуре 130 °С приводит к существенной деградации активности антиоксидантов. В этой связи в вопросе формирования окислительно-восстановительных свойств конечного продукта в процессе технологической трансформации исходного сырья остаётся значительная доля неопределённости.

**Объекты и методы исследований.** В качестве объектов исследований были выбраны следующие:

- фруктовое сырьё (косточковые фрукты – вишня и абрикоса; семечковые фрукты – груша; ягоды – чёрная смородина и малина);
- овощное сырьё (тыквенные – плоды тыквы; корнеплоды – морковь и столовая свёкла);
- пюреобразные монокомпонентные натуральные продукты, изготовленные из фруктового и овощного сырья на технологическом оборудовании Технологического стенда лаборатории технологии консервирования в соответствии со структурной схемой, представленной на рис. 1.

По окончании последнего технологического процесса в каждой реперной точке в каждом промежуточном продукте переработки определяли массовую долю влаги и активную кислотность (рН) – по [12]. В качестве эквивалента показателя окислительно-восстановительного потенциала, определяли его модифицированный вариант – показатель восстановительной способности (RH) – по оригинальной методике [5].

При проведении исследований использовано общедоступное лабораторное оборудование: цифровые рН-метры Эксперт-001-01, укомплектованные комбинированным одноключевым электродом ЭСП 10605/7 и лабораторным комбинированным редокс-электродом ЭРП-105.

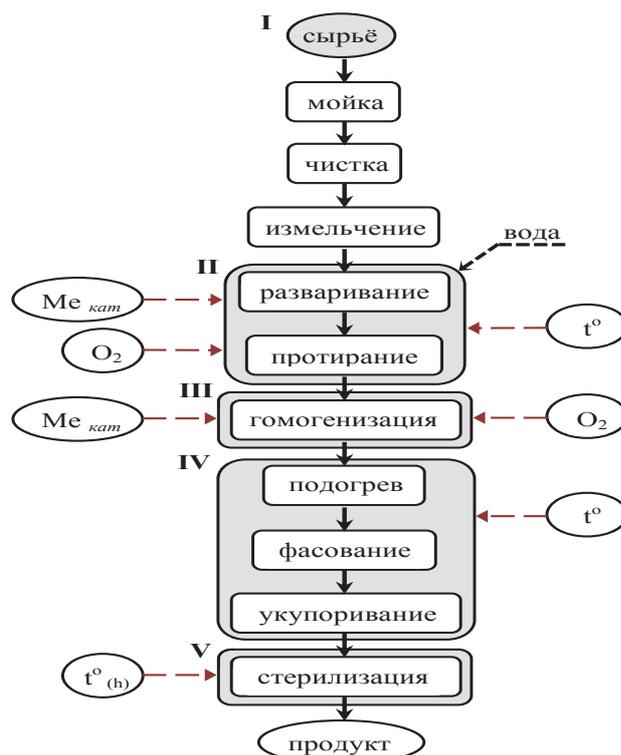


Рис. 1. Структурная схема производства монокомпонентных пюреобразных продуктов:

I, II, III, IV, V – элементы схемы – реперные точки контроля  $RH$ ;  $t^\circ$  – активный внешний фактор (термическое воздействие);  $t^\circ_{(h)}$  – активный внешний фактор (жёсткое термическое воздействие);  $Me_{кат}$  – активный внешний фактор (каталитическое действие металлических поверхностей рабочих органов аппаратов, используемых в технологическом процессе);  $O_2$  – активный внешний фактор (кислород воздуха)

Математическую обработку проводили с использованием оригинального программного обеспечения, прилагаемого к аналитическому оборудованию, а также специализированного программного обеспечения TableCurve 2D v.5.01 (SYSTAT Software Inc.), табличного процессора Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation) со встроенным языком программирования VBA и надстройкой Addinsoft XLSTAT Version 2014.5.03.

Обработку экспериментальных данных проводили по следующему алгоритму:

- отсевание статистически ненадёжных экспериментальных данных в повторностях, расчёт средних и погрешностей эксперимента по существующим методикам [13,14];
- первичная обработка массива данных с использованием табличного процессора Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation) со встроенным языком программирования VBA;
- обработка данных по методу главных компонент Пирсона с использованием табличного процессора Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation) с надстройкой Addinsoft XLSTAT Version 2014.5.03.

**Обсуждение результатов.** В силу природы показателя восстановительного потенциала среды  $RH$ , его величина является функцией от суперпозиции показателя окислительно-восстановительного потенциала всех химических компонентов, формирующих среду и имеющих возможность взаимодействовать между собой. Таким образом, величина показателя восстановительной способности  $RH$  гомогенной среды в реперной точке I может быть выражена в виде некоторой обобщённой функции вида:

$$RH_I = f_I(\gamma_I; \{\omega_{li}\}_m), \quad (1)$$

где  $\gamma_i$  – массовая доля свободной влаги;  $\{\omega_{li}\}_m$  – множество массовых долей химических компонентов, формирующих среду и имеющих возможность взаимодействия;  $i \in m$  и  $m \in N$ .

При наличии множества активных внешних факторов  $\{\alpha_j\}_k$  во II реперной точке, величина  $RH$  в ней может быть выражена в виде функции вида:

$$RH_{II} = f_{II}(RH_I; y_{II}; \{\omega_{li}\}_{II_m}; \{\alpha_{ij}\}_{II_k}), \tag{2}$$

где  $j \in k$  и  $k \in N$ .

Таким образом, величина  $RH$  среды в произвольной реперной точке  $n$  технологии (при условии, что  $n \in N$  и  $n \neq I$ ) может быть выражена цепочечной функцией вида:

$$RH_n = f_n(RH_{n-1}; y_n; \{\omega_{ni}\}_{nm}; \{\alpha_{nj}\}_{nk}) \tag{3}$$

В результате воздействия активных внешних факторов  $RH$  среды может изменяться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения:

$$\Delta RH = RH_n - RH_{n-1} \tag{4}$$

Следовательно, величина  $\Delta RH$  может быть использована в качестве меры, отражающей динамику изменения восстановительных свойств среды в процессе её технологической трансформации от состояния сырья до состояния конечного продукта.

Экспериментальные данные по динамике  $\Delta RH$  в процессе переработки фруктового и овощного сырья в гомогенные монокомпонентные пюреобразные продукты представлены на рис. 2-4. Данные дифференцированы в соответствии с технологической принадлежностью перерабатываемого сырья (фрукты, ягоды и овощи).

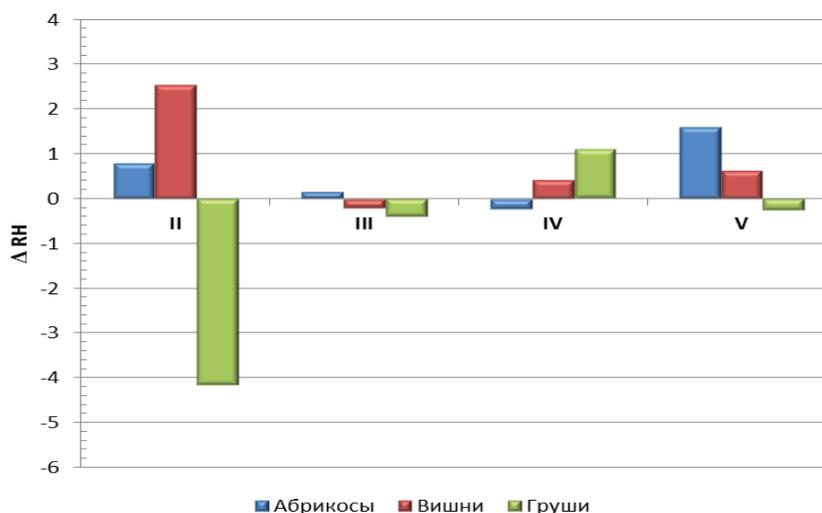


Рис. 2. Влияние внешних активных факторов в реперных точках технологии на степень и направленность изменения  $RH$  при переработке фруктов

Первичный анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2, показал, что плоды косточковых фруктов в части  $RH$  практически не реагируют на воздействие внешних активных факторов в реперных точках III и IV, тогда как плоды семечковых – в реперных точках III и V. В то же время, для исследованных семечковых характерно наличие выраженного антагонистического влияния термического воздействия к комплексному воздействию, обусловленному присутствием в системе потенциального катализатора (металлической поверхности) и растворённого кислорода воздуха. Причём совокупная результативность такого влияния на  $RH$  – отрицательная. Кроме того, плоды как косточковых, так и семечковых практически не реагируют на воздействие внешних активных факторов реперной точки III.

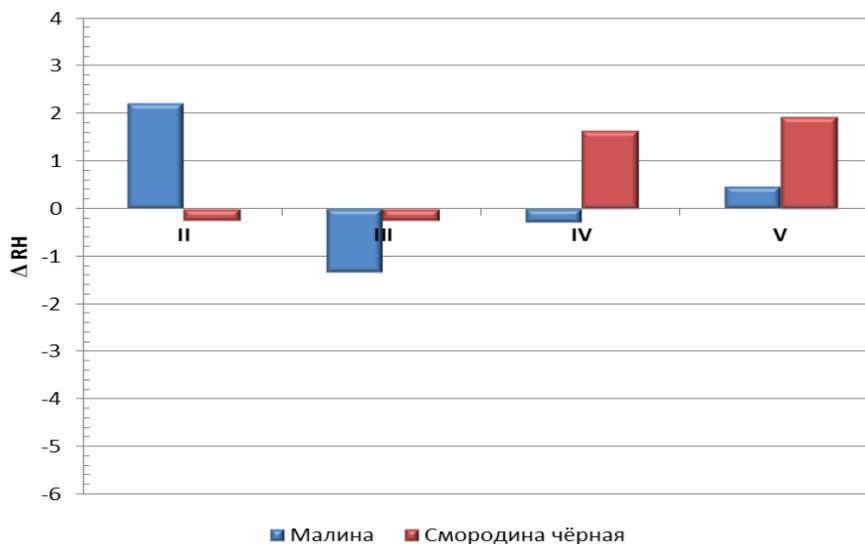


Рис. 3. Влияние внешних активных факторов в реперных точках технологии на степень и направленность изменения  $RH$  при переработке ягод

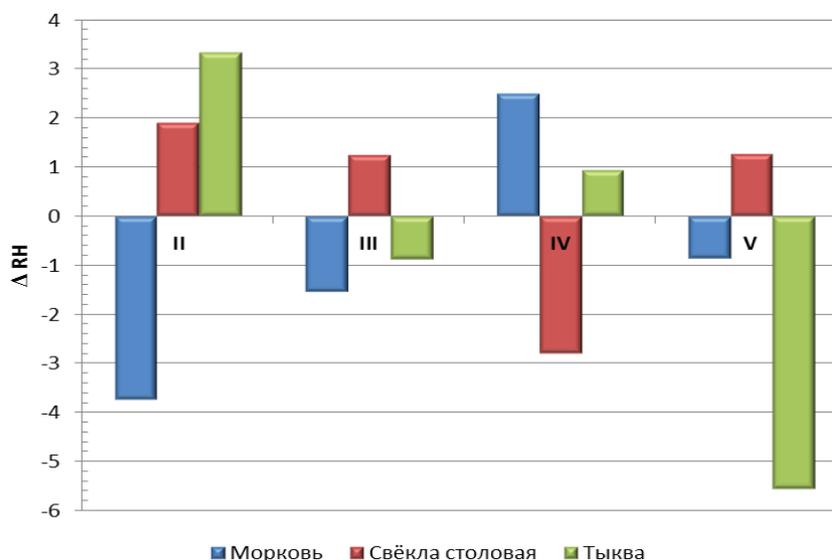


Рис. 4. Влияние внешних активных факторов в реперных точках технологии на степень и направленность изменения  $RH$  при переработке овощей

Первичный анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 3, показал практически противоположный отклик ягод культур различных таксонов в части отклика  $RH$  на воздействие внешних активных факторов.

Так, плоды смородины чёрной практически не реагируют на воздействие во II и III реперных точках, тогда как плоды малины – в IV и V. Кроме того, если в реперных точках отклик смородины чёрной положительный, то есть термическое воздействие (в том числе и достаточно жёсткое) приводит к увеличению  $RH$ , то в случае с малиной не всё однозначно. В последнем случае, потенциальный каталитический фактор вместе с фактором присутствия в среде растворённого кислорода воздуха антагонистичны термическому воздействию. И, если само термическое воздействие не оказывает на  $RH$  малины статистически значимое влияние, то в присутствии потенциального катализатора и окислителя формирует положительную динамику изменения исследуемого показателя.

В отношении отклика овощных культур на технологическое воздействие в процессе переработки отмечен диаметрально противоположный отклик корнеплодных овощей –

моркови и свёклы столовой (рис. 4), а также полное отличие от них отклика плодов тыквы, с его выраженной отрицательной динамикой на жёсткое термическое воздействие в процессе стерилизации.

Разнородность отклика  $RH$  на внешние активные факторы в реперных точках даже в пределах одной технологической группы сырья делает затруднительным комплексный анализ полученных данных. В качестве одного из оптимальных подходов к решению данной задачи был выбран метод главных компонент Пирсона (МГК). В качестве переменных использованы значения  $\Delta RH$ . Перед началом анализа все данные были сгруппированы по реперным точкам (рис. 5).

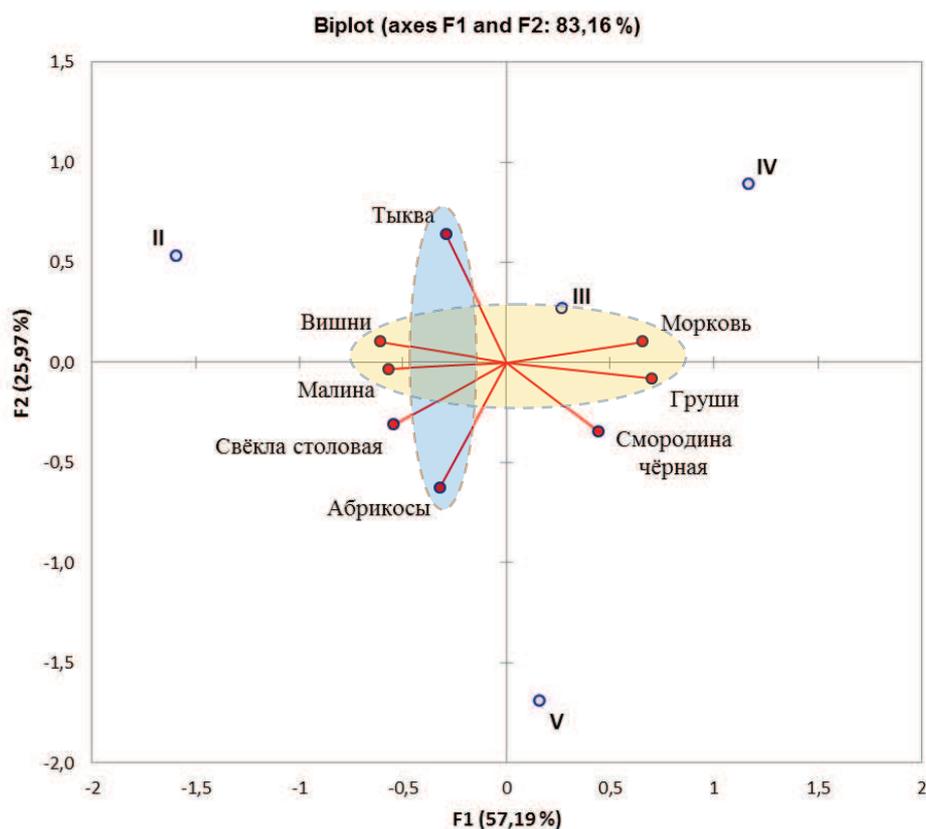


Рис. 5. Палитра векторов активных переменных в координатах первой (F1) и второй (F2) главных компонент

В результате получена палитра векторов компонентов в координатах первой и второй главных компонент, смысловая нагрузка которых следующая:

- первый главный компонент F1: преобладающее влияние внешних активных факторов II (доля участия 64,5 %) и IV (доля участия 34,11 %) реперных точек;
- второй главный компонент F2: преобладающее влияние внешних активных факторов V реперной точки (доля участия 71,31 %);
- третий главный компонент F3: преобладающее влияние внешних активных факторов III реперной точки (доля участия 74,44 %).

В связи с тем, что отклик системы более чем на 83 % сформирован совокупным действием главных компонент F1 и F2, они и были выбраны за основу палитры векторов компонентов.

Анализ результатов исследования показал, что наиболее выражено влияние термического воздействия в процессе стерилизации на формирование общей динамики  $RH$  в процессе переработки для плодов тыквы и абрикосов (не смотря на то, что вектор этого влияния на плоды данных культур диаметрально противоположен). Также выражено совокупное влияние внешних активных факторов на формирование общей динамики  $RH$  для пло-

дов вишни, малины, моркови и груши. Причём для групп {вишня, малина} и {морковь; груша} вектор этого влияния также диаметрально противоположен.

**Выводы.** Таким образом, в результате проведённых исследований были получены следующие результаты:

- установлены динамики  $RH$  в процессе производства гомогенных монокомпонентных пюреобразных продуктов из фруктового и овощного сырья, причём каждая из которых имеет строго индивидуальный характер даже в рамках одной технологической группы сырья;

- установлено, что превалирующее воздействие на формирование  $RH$  в процессе переработки тыквы и абрикос оказывает термическая обработка при стерилизации;

- установлено, что превалирующее воздействие на формирование  $RH$  в процессе переработки вишни, малины, моркови и груши оказывает совокупность внешних активных факторов второй и четвёртой реперных точек;

- установлено, что зависимость формирования окислительно-восстановительного потенциала в процессе переработки может быть принципиально описана в виде цепочечной функции с зависимостью следующего шага от предыдущего. Для определения численных параметров этой функции необходим набор статистики по динамике  $RH$ .

### Литература

1. Pokorný J. Natural antioxidants for food use / J. Pokorný // Trends in Food Science & Technology. – 1991. – V.2. – PP.223-227.
2. Xu D.-P. Natural Antioxidants in Foods and Medicinal Plants: Extraction, Assessment and Resources / D.-P. Xu [et al]// Int. J. Mol. Sci. – 2017. – V.18(1). - PP. 96.
3. Sardarodiyani M. Natural antioxidants: sources, extraction and application in food systems / M. Sardarodiyani, A.M. Sani // Nutrition & Food Science. – 2016. – V.46(3). – PP.363-373.
4. Tahir Z. Redox protective potential of fruits and vegetables: A review / Z. Tahir, M. Arshad, S.K. Chaudhari // Journal of Coastal Life Medicine. – 2015. – V.3(8). – PP.663-668.
5. 10.03.01.01 «Разработать методику проектирования плодоовощных консервов специального назначения с заданной окислительно-восстановительной активностью на базе принципов пищевой комбинаторики», этап 10.03.01, задание 10.03 / Отчёт о результатах деятельности ГНУ Всероссийского научно-исследовательского института консервной и овощесушильной промышленности и использовании закреплённого за ним имущества за 2014 г. – г. Видное, 2013. – 73 с.
6. Бабарин, В.П. Стерилизация консервов: Справочник / В.П. Бабарин. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 312 с.
7. Anese M. Antioxidant properties of tomato juice as affected by heating / M. Anese, L. Manzocco, M.C. Nicolì, C.R. Lerici // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 1999. – V.79. – PP.750-754.
8. Woo K.S. et al. Thermal Degradation Characteristics and Antioxidant Activity of Fructose Solution with Heating Temperature and Time / K.S. Woo et al. // Journal of Medicinal Food. – 2011. – V.14(1/2). – PP.167-172.
9. Dhuique-Mayer C. et al. Thermal Degradation of Antioxidant Micronutrients in Citrus Juice: Kinetics and Newly Formed Compounds / C. Dhuique-Mayer et al. // J. Agric. Food Chem. – 2007. – V.55. – PP.4209-4216.
10. Decker E.A. et al. (eds.) Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications. Volume 1: Understanding mechanisms of oxidation and antioxidant activity / E.A. Decker, R.J. Elias, D.J. McClements. – WoodHead Publishing, 2010. – 408p.
11. Horváthová J. Effect of thermal treatment and storage on antioxidant activity of some spices / J. Horváthová, M. Suhaj, P. Šimko // Journal of Food and Nutrition Research. – 2007. – V.46(1). – PP.20-27.
12. ГОСТ 26188-84 Продукты переработки плодов и овощей, консервы мясные и мясорастительные. Метод определения pH. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 8 с. – Дата последнего изменения: 19.04.2010.
13. Румшинский, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: Справочное руководство / Л.З. Румшинский. – М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства Наука, 1971. – 192 с.
14. Seltman Y.J. Experimental Design and Analysis / Y.J. Seltman. – 2014. – 414 p.