

ПРОЦЕССЫ БИОКАТАЛИЗА И ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОЙ ЭКСТРУЗИИ В ТЕХНОЛОГИИ ГОТОВЫХ К УПОТРЕБЛЕНИЮ ПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖМЫХОВ ПЛОДОВО-ЯГОДНОГО СЫРЬЯ

© 2022 г. А. Ю. Шариков¹, *, Е. Н. Соколова¹, Г. С. Волкова¹,
Е. В. Куксова¹, М. В. Амелякина¹, В. В. Иванов¹

¹Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Пищевой Биотехнологии (ВНИИ ПБТ) – филиал Федерального Государственного Бюджетного Учреждения Науки “Федеральный Исследовательский Центр питания, биотехнологии и безопасности пищи”, Москва, 111033 Россия

*e-mail: anton.sharikov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 12.07.2022 г.

Проведены исследования по подбору оптимальной ферментной системы для биодеградации жмыха брусники с целью последующего использования гидролизата в качестве функционального ингредиента в продуктах питания. Актуальность работы обусловлена необходимостью более эффективного использования растительного сырья, вторичных сырьевых ресурсов после его переработки, проблемами экологизации и возможностью разработки новых продуктов питания. При изучении влияния ферментов с различной субстратной специфичностью на биоконверсию жмыха установлено, что максимальную степень гидролиза обеспечивает использование комплекса, проявляющего пектиназную, целлюлазную, протеазную и липазную гидролитические способности. Это позволяет на 48.0% повысить содержание фенольных веществ, каротиноидов – на 262.0%, редуцирующих углеводов – на 180.0%. Разработан алгоритм получения обогащенных, готовых к употреблению продуктов с использованием ферментализата брусничного жмыха в процессе термопластической экструзии с дополнительным отбором пара, что позволяет экструдировать высоковлажные смеси зернового сырья и гидролизатов жмыха при температуре 160–170°C, давлении 3.0–4.0 МПа и уровне влажности до 35%.

Ключевые слова: жмыхи плодово-ягодного сырья, брусника, биокатализ, фермент, термопластическая экструзия, пищевые концентраты, зерновые продукты, биологически активные вещества

DOI: 10.56304/S0234275822040135

Жмыхи плодово-ягодного сырья являются многотоннажным вторичным сырьевым ресурсом перерабатывающей отрасли. Особенно большое их количество образуется при производстве соков, морсов и других продуктов переработки. [1]. Актуальность дальнейшего преобразования данных высоковлажных растительных отходов, имеющих высокий риск контаминации патогенами, обусловлен рядом факторов, основными из которых являются высокая пищевая ценность этого сырья, экономическая целесообразность и экологические аспекты эффективного использования, хранения и утилизации [1, 2].

Список сокращений: а.с.в. – абсолютно сухой вес; БАВ – биологически активные вещества; ВСП – вторичные сырьевые ресурсы; К – контроль; ЛС – липазная способность; ПКС – пектиназная способность; ПС – протеолитическая способность; ФП – ферментный препарат; ФС – ферментные системы; ЦС – целлюлолитическая способность.

ВСП переработки плодово-ягодного сырья богаты БАВ, такими как полифенолы, пищевые волокна, белки, углеводы, лигнин, липиды и минералы [3], что делает жмыхи перспективным сырьем для использования в составе продуктов для профилактики алиментарных, онкологических, нейродегенеративных и сердечно-сосудистых заболеваний.

Традиционный путь утилизации введением в корм животным в перспективе должен уступить место применению ВСП в составе пищевой продукции для обогащения ее пищевыми волокнами и биологически активными веществами натурального происхождения [2]. Применение направленных процессов биокаталитической обработки плодово-ягодных жмыхов позволяет перевести нутриенты в состояние, доступное для действия пищеварительных ферментов, и увеличить их содержание в готовых специализированных продуктах в количестве, обеспечивающем функциональные свойства [4]. Выбор специфичных гид-

Таблица 1. Характеристики ферментных препаратов
Table 1. Characteristics of enzyme preparations

Ферментный препарат (ФП)	Продуцент	Основной фермент	Активность ФП
Пектиназа Г 20Х	<i>Aspergillus foetidus</i>	Пектиназа	3500.0 ± 172.0 ед. ПкС/см ³
Целловиридин Г 20Х	<i>Trichoderma viride</i>	Целлюлаза	3500.0 ± 175.0 ед. ЦС/см ³
Нейтраза Г 18Х	<i>Bacillus subtilis</i>	Протеаза	400.0 ± 18.0 ед. ПС/см ³
Липаза Г 20Х	<i>Aspergillus niger</i>	Липаза	4000 ± 197.0 ед. ЛС/см ³

ролаз для деструкции полимеров растительной ткани жмыха необходим для увеличения выхода БАВ и определяется содержанием различных био-полимеров: целлюлозы, пектиновых белковых и жироподобных веществ. Ферментативные изменения жмыха приводят к полному нарушению первичного состояния ткани. Пектиновые вещества плодово-ягодного сырья находятся в растворимой и нерастворимой форме, что определяет консистенцию плодовой мякоти и повышает водоудерживающую способность растительной ткани. При обработке субстрата пектиназами, основными из которых являются эндополигалактуроназа и пектинэстераза, гидролизуются водорастворимые пектиновые вещества, и повышается клеточная проницаемость растительной ткани. Для максимального извлечения ценных веществ наряду с биоконверсией пектиновых веществ необходим гидролиз целлюлозы, гемицеллюлозы, белковых веществ и ряда других присутствующих соединений. Распад как основной, так и покровной тканей плодово-ягодного жмыха под действием целлюлаз обеспечивает извлечения красящих и ароматических веществ, гидролиз белковых веществ клеточной стенки осуществляют протеолитические ферменты. Так как в жмыхе брусники содержится еще и небольшое количество жиров, то для биотрансформации этих полимеров необходимо использование липолитических ферментов [4, 5].

Перспективным технологичным решением для разработки обогащенных пищевых продуктов из высоковлажных выжимок плодово-ягодного сырья является введение в технологию производства процессов термопластической экструзии, позволяющей утилизировать значимое количество ВСР без потери потребительских качеств продукции, гарантированно устранить микробиологическую контаминацию и инактивировать остаточную активность ферментов, используемых при обработке жмыхов [1, 6].

Цель исследования: подобрать оптимальную ферментную систему (ФС), обеспечивающую эффективную конверсию полимеров жмыхов брусники *Vaccinium vitis-idaea* с переводением ценных нутриентов и БАВ в биодоступные формы и разработать технологию получения обогащенных, готовых к употреблению пищевых продуктов, из получен-

ного ферментализата брусничного жмыха с применением процессов термопластической экструзии.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся получаемый после прямого отжима сока жмых брусники *Vaccinium vitis-idaea* (республика Карелия), для получения которого использовали двухшнековый экструдер Werner & Phleiderer Continua 37 с длиной камеры 1 мм, диаметром и удельной длиной шнеков 37 мм и 27, соответственно.

Для биоконверсии этого сырья использовали различные ферментные системы с пектиназной, целлюлазной, протеазной и липазной гидролитической способностью. Каталитическую активность применяемых ферментных препаратов, характеристики которых представлены в табл. 1, определяли по методикам ГОСТ Р 55979–2014, ГОСТ Р 55293–2012, ГОСТ 34430–2018.

Использовали 4 ФС, различающиеся по составу включенных в них ферментов:

- 1 – пектиназа (ПкС);
- 2 – пектиназа + целлюлаза (ПкС + ЦС);
- 3 – пектиназа + целлюлаза + протеаза (ПкС + ЦС + ПС);
- 4 – пектиназа + целлюлаза + протеаза + липаза (ПкС + ЦС + ПС + ЛС).

Дозировки биокатализаторов в каждой итерации в расчете на г сырья были следующими: пектиназа – 0.25 ед. ПкС/г, целлюлаза – 0.75 ед. ЦС/г; протеаза – 0.05 ед. ПС/г; липаза – 0.05 ед. ЛС/г. Соотношение субстрат: вода составляло 1:2, время и температура ферментативно-гидролитической обработки – 2 ч и 50°C соответственно. По окончании гидролиза в ферментализате жмыха определяли содержание фенольных соединений, каротиноидов, белковых веществ, пищевых волокон и редуцирующих углеводов.

Содержание белка определяли по методике ГОСТ 32044.1–2012, Количественное содержание пищевых волокон по ГОСТ 54014–2010. Количество фенольных соединений определяли спектрофотометрическим методом с использованием хлорида алюминия, 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу [7], содержание ре-

Таблица 2. Биохимический состав ферментоллизатов брусничного жмыха в зависимости от субстратной специфичности используемой ферментной системы**Table 2.** Biochemical composition of cowberry pomace hydrolysates depending on the substrate specificity of the enzymes used

Содержание нутриентов в ферментоллизатах жмыха	Контроль	Ферментные системы			
		1 (ПкС)	2 (ПкС + ЦС)	3 (ПкС + ЦС + ПС)	4 (ПкС + ЦС + ПС + ЛС)
Фенольные вещества в жмыхе, мг/дм ³	2300 ± 113	2357 ± 118	2730 ± 137	2900 ± 145	3400 ± 170
Каротиноиды в жмыхе, мг/см ³	0.05 ± 0.001	0.063 ± 0.003	0.098 ± 0.005	0.132 ± 0.007	0.181 ± 0.009
Редуцирующие вещества, мг/100см ³	10.0 ± 0.6	16.5 ± 0.8	18.7 ± 0.9	23.2 ± 1.2	28.0 ± 1.4
Белок в жмыхе, % на а.с.в	1.5 ± 0.06	0.85 ± 0.04	0.8 ± 0.04	0.68 ± 0.03	0.34 ± 0.02
Пищевые волокна в жмыхе, % на а.с.в	50.0 ± 2.2	39.6 ± 2	35.0 ± 1.8	34.0 ± 1.7	32.7 ± 1.6

дуцирующих веществ – методом Шомоди-Нельсона [8], полисахаридов – по методу, описанному в ОФС 1.2.3.0019.15

Статистическую обработку данных проводили с использованием программы Statistica 6.0 методом однофакторного дисперсионного анализа при уровне значимости 0.05.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовано влияние комплекса ферментов различной субстратной специфичности на биохимический состав ферментоллизатов. при переработке жмыха брусничного сырья Результаты биокаталитической конверсии полимеров сырья, представленные в табл. 2, свидетельствуют о значимом увеличении содержания в ферментоллизате жмыха ценных нутриентов и биологически активных веществ в растворимой биодоступной форме, концентрация которых изменялась в зависимости от субстратной специфичности используемой ФС.

Воздействие пектолитических ферментов, катализирующих гидролиз пектиновых веществ, привело не только к их деструкции, но и сказалось на структурных изменениях всего полисахаридно-белкового матрикса. В результате отмечено увеличение содержания фенольных веществ на 2.4%, каротиноидов – на 26%, редуцирующих веществ на 65%. Вместе с этим подверглись деструкции белковые вещества и пищевые волокна, содержание которых снизилось на 43.3 и 20.8% соответственно, что свидетельствует о частичной деполимеризации и образовании низкомолекулярных соединений (пептидов, свободных аминокислот, растворимых углеводов). Полученные экспериментальные данные подтвердили, что при обработке пектиназами, основными ферментами которых

являются эндополигалактуроназа и пектинэстераза, гидролизуются водорастворимые пектиновые вещества, повышая клеточную проницаемость растительной ткани и, тем самым, облегчая доступ других гидролаз к субстрату, что подтвердилось при введении в состав ФС дополнительно к пектиназам ферментов протеолитического, целлюлолитического и липолитического действия (табл. 2, столбцы 2–4).

Максимальное увеличение содержания фенольных веществ (на 48.0%), каротиноидов (на 262.0%) редуцирующих углеводов (на 180.0%) и существенное снижение количества высокомолекулярных полимеров (белка на 77.0%, пищевых волокон на 34.6%) в ферментоллизате жмыха отмечено при воздействии ФС, включающей все исследованные ферменты (пектиназа + целлюлаза + протеаза + липаза) (табл. 2, столбец 4).

Результаты анализа состава ферментоллизата подтвердили перспективность использования ферментов для деструкции полимеров растительной ткани брусничного жмыха и позволили подобрать ФС, обеспечивающую максимальное увеличение выхода биологически активных веществ, а также повысить биодоступность пищевых ингредиентов в пищевых продуктах, получаемых этим методом из жмыха.

Перспективным направлением утилизации ВСП является их экструдирование в смеси с зерновыми и зерно-бобовыми ингредиентами с получением обогащенных, готовых к употреблению продуктов (сухие завтраки, снеки, диетические продукты, пищевые концентраты), что обеспечивает повышение пищевой ценности данных продуктов [9, 10]. Проблемой утилизации высоковлажных смесей в рамках стандартной технологии термопластической экструзии является нестабильность режимов процесса, снижение органолептических

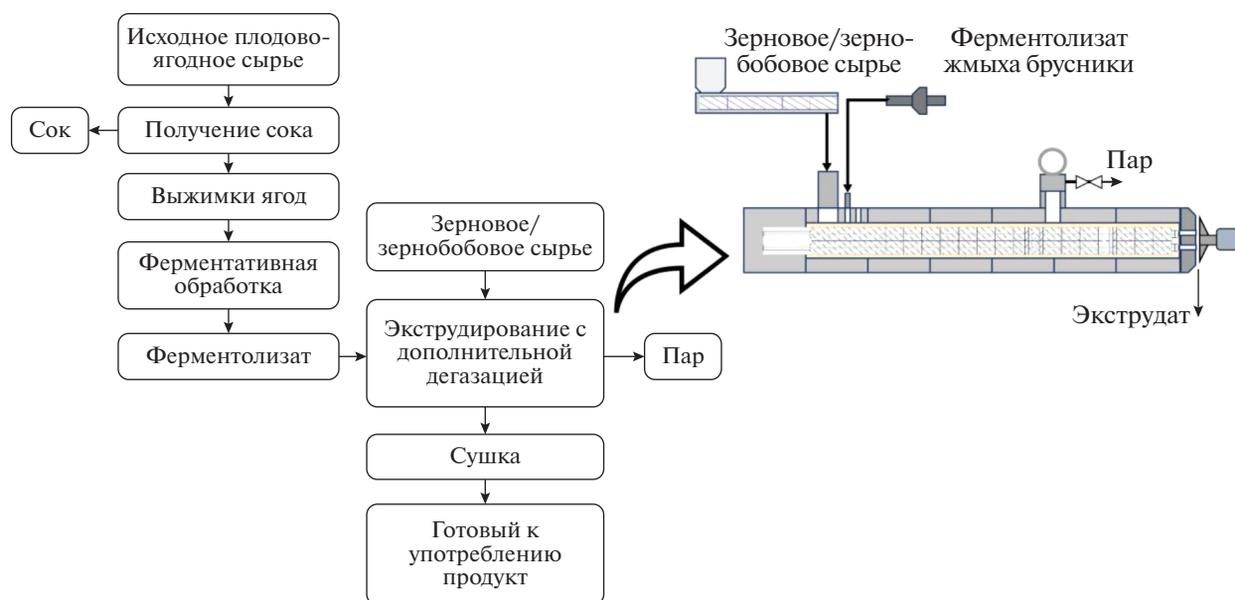


Рис. 1. Схема получения обогащенных продуктов с использованием ферментолизата жмыха брусники.
Fig. 1. Process flow-chart for obtaining enriched products using cowberry pomace hydrolysate.

и структурно-механических свойств продукта и возможность использования незначительного количества ВСП [11].

На рис. 1 представлен алгоритм получения обогащенных продуктов с использованием ферментолизата брусничного жмыха и схема процесса экструзии с дополнительным отбором пара из средней части камеры установки, что позволяет перерабатывать смеси с влажностью 35% и более.

Специальные термомеханические режимы экструзии и системы дегазации камеры экструдера позволяют проводить обработку смесей при температурах 160–170°C, давлении 3.0–4.0 МПа и уровне влажности, практически вдвое превышающем типичное влагосодержание для данного вида процесса. Процесс позволяет перерабатывать высоковлажные смеси с большой долей содержания жмыхов, обеспечивает микробиологическую безопасность и хорошие органолептические свойства готовой продукции.

Таким образом, использование процесса биоконверсии высоковлажных смесей плодово-ягодного сырья подобранными ферментными системами и применение оптимальных режимов экструзии ферментолизатов жмыха обеспечивает получение продуктов, обогащенных биологически активными веществами, обладающими функциональными свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-16-00100. <https://rscf.ru/project/22-16-00100/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iqbal A., Schulz P., Rizvi S.S.H. Valorization of bioactive compounds in fruit pomace from agro-fruit industries: Present Insights and future challenges. *Food Biosci.*, 2021, 44, Part A, 101384. <https://doi.org/10.1016/J.FBIO.2021.101384>
2. Majerska J., Michalska A., Figiel A. A review of new directions in managing fruit and vegetable processing by-products. *Trends Food Sci. Technol.*, 2019, 88, 207–219. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2019.03.021>
3. Mármol I., Quero J., Ibarz R., Rodriguez M., Belloso O., Osada J., Juiç S., Fernandez M., Rocha C. Valorization of agro-food by-products and their potential therapeutic applications. *Food Bioprod. Process.*, 2021, 128, 247–258. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.06.003>
4. Румарева Л.В., Сербя Е.М., Соколова Е.Н., Борщева Ю.А., Игнатова Н.И. Ферментные препараты и биокаталитические процессы в пищевой промышленности. *Вопросы питания*, 2017, 86(5), 80–91. <https://doi.org/10.24411/0042-8833-2017-00078>
5. Журавлева М.А., Макарова Н.В. Исследование влияния типа ферментного препарата на содержание антоцианов в клюквенном соке. *Вестник КРАСГАУ*. 2019. 3. 183–189.
6. Singh S., Gamlath S., Wakeling L. Nutritional aspects of Food extrusion: A review. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2007, 42, 916–929.
7. Денисенко Т.А., Вишник А.Б., Цыганок Л.П. Спектрофотометрическое определение суммы фенольных соединений в растительных объектах с использованием хлорида алюминия. 18-молибдодифосфата и реактива Фолина-Чокальтеу. *Аналитика и контроль*, 2015, 19(4), 373–380. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.4.012>

8. Volchok A., Rozhkova A., Zorov I., Shcherbakov S., Sinitsyn A. Production of fruit wines using novel enzyme preparations. *J. Int. Sci. Vigne Vn.*, 2015, 49, 205–215. <https://doi.org/10.20870/oeno-one.2015.49.3.80>
9. Wang S., Gu B.-J., Ganjyal G.M. Impacts of the inclusion of various fruit pomace types on the expansion of corn starch extrudates. *LWT*, 2019, 110, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.094>
10. Mäkilä L., Laaksonen O., Ramos Diaz J.M., Vahvasellka M., Myllymaki O., Lehtomaki I., Laakso S., Jahneis G., Jouppila K., Larmo P., Yang B., Kallio H. Exploiting blackcurrant juice press residue in extruded snacks. *LWT*, 2014, 57(2), 618–627. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.005>
11. Шариков А.Ю., Степанов В.И., Иванов В.В., Поливановская Д.В., Амелякина М.В. Экструдирование смесей пшеницы и выжимок моркови повышенной влажности в технологии продуктов, готовых к употреблению. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 2018, 80(3), 43–49. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2018-3-43-49>

Biocatalysis and Thermoplastic Extrusion in Obtaining of Ready-to-Eat Products using Fruit and Berry Pomaces

A. Yu. Sharikov^{a, *}, E. N. Sokolova^a, G. S. Volkova^a,
E. V. Kuksova^a, M. V. Amelyakina^a, and V. V. Ivanov^a

^aAll-Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology, Branch of the Federal Research Center for Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, 111033 Russia

*e-mail: anton.sharikov@gmail.com

Abstract—The selection of an optimal enzyme system for the biodegradation of cowberry pomace aimed at subsequent use of the hydrolysate as a functional food ingredient has been carried out. The relevance of the work is due to the need for a more efficient use of agricultural raw materials and its by-products after processing, the development of new food products and environmental problems. The results of the experiments showed that the maximum degree of cowberry pomace hydrolysis was achieved using a hydrolytic complex containing pectinase, cellulose, protease and lipase. This makes it possible to increase the content of phenolic substances by 48.0%, carotenoids by 262.0%, and reducing carbohydrates by 180.0%. An algorithm for obtaining enriched ready-to-eat products using cowberry pomace hydrolysate by thermoplastic extrusion with additional steam venting was developed. This allows the extrusion of high-moisture mixtures of grain raw materials and pomace hydrolysates at a temperature of 160–170°C, a pressure of 3.0–4.0 MPa and a humidity of up to 35%.

Keywords: pomace of fruit and berry raw materials, cowberry, biocatalysis, enzyme, thermoplastic extrusion, food concentrates, cereal products, biologically active substances