

УДК 637.5

THE COMPLEX OF IODINE WITH β -CYCLODEXTRIN AS A FUNCTIONAL ADDITIVE IN THE TECHNOLOGY OF COOKED SAUSAGE PRODUCTS

Ch. Omelchenko, M. Polumbryk, V. Pasichnyi, O. Polumbryk

*National University of Food Technologies***Key words:**

*Host-guest complex
Cyclodextrin
Iodine
Functional product
Fortification
3,5-diiodotyrosine
Boiled sausages*

Article history:

Received 12.11.2016
Received in revised form
05.12.2016
Accepted 26.12.2016

Corresponding author:

Ch. Omelchenko
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

A novel host-guest complex was obtained by means of direct reaction between β -cyclodextrin and iodine. The host-guest complex was used as an additive in meat sausages enriched with iodine. Meat boiled sausages were selected as an object of fortification by the host-guest complex taking into account their frequent use in a diet, high amount of L-tyrosine in a protein complex, possibility of 3,5-diiodotyrosine formation caused by interaction between the complex and L-tyrosine as well as the absence of negative impact on the quality of the finished product, high iodine retention during food processing, safety, bioavailability and normal ingestion. Iodine content in the developed formulation of sausages was 4 $\mu\text{g/g}$. The consumption of 150 g of this product fully compensates the daily requirements of iodine. The complex has no impact on quality or sensory characteristics of final boiled sausages. Clinical trials showed that after 10 days of consumption of these sausages the iodine supply has been fully restored for the individuals having moderate iodine deficiency.

КОМПЛЕКС ЙОДУ З β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ ЯК ФУНКЦІОНАЛЬНА ДОБАВКА У ТЕХНОЛОГІЇ ВАРЕНИХ КОВБАСНИХ ВИРОБІВ

Х.В. Омельченко, М.О. Полумбрик, В.М. Пасічний, О.М. Полумбрик

Національний університет харчових технологій

У статті одержано комплекс між йодом та β -циклодекстрином, в якому одна молекула циклічного олігосахариди зв'язує молекулу йоду. Комплекс «гість-хазяїн» використано як функціональну добавку для збагачення йодом м'ясних сосисок. Комплекс йоду з β -циклодекстрином характеризується можливістю утворення 3,5-дйодтирозину при дії комплексу на молекули тирозину, відсутністю негативного впливу на якість готової продукції, високим ступенем утримання йоду після технологічної обробки, нешкідливістю, біодоступністю, засвоєнням організмом у складі сосисок. Розроблено рецептуру м'ясних сосисок із вмістом отриманого комплексу 4 мкг/г продукту, що повністю компенсує добову потребу в цьому мікроелементі при споживанні 150 г виробів. Отриманий комплекс не впливає на органолептич-

ні та мікробіологічні характеристики готових виробів. Проведені клінічні випробування цих варених ковбасних виробів показали, що після 10-денного їх споживання достатнє йодне забезпечення було відновлено повністю в осіб із помірним йододефіцитом.

Ключові слова: комплекс «гість–хазяїн», циклодекстрин, йод, функціональний продукт, збагачення, 3,5-дйодтирозин, сосиски.

Постановка проблеми. Йод є одним із найважливіших мікронутрієнтів серед важких елементів, які входять до складу нормальних біологічних структур і виконують у них певні функції, необхідні живим організмам. Вміст йоду в організмі дорослої здорової людини налічує близько 15—20 мг, 70%—80% якого міститься в щитоподібній залозі [1]. Йод є компонентом гормонів щитоподібної залози тироксину (Т4) і трийодтироніну (Т3). Гормони щитовидної залози регулюють багато важливих біохімічних реакцій, в тому числі синтез білка й активність ферментів, а також слугують найважливішими факторами, що визначають метаболічну активність. Вони також необхідні для правильного розвитку скелета і центральної нервової системи у плода і новонароджених. Функція щитовидної залози насамперед регулюється тиреотропним гормоном (ТТГ).

Йод природно наявний у деяких продуктах харчування. Проте ґрунти містять різні кількості йоду, що, у свою чергу, впливає на вміст йоду в рослинах. Йод-дефіцитні ґрунти досить поширені, через що підвищується ризик дефіциту йоду серед людей, які споживають продукти насамперед з цих районів. Багато країн запровадили програми йодування солі, які різко скоротили поширеність дефіциту йоду в усьому світі. Йодована сіль у Сполучених Штатах, наприклад, містить 45 мкг йоду/г солі. Йод також доступний як харчова добавка.

Йод у продуктах харчування і йодованій солі існує у декількох хімічних формах, наприклад, солі натрію і калію, неорганічний йод (I_2), йодат (IO_3^-) та йодид (I^-) [6]. ВООЗ рекомендує використовувати йодат калію через його більшу стабільність [7]. Хоча є деякі недоліки у хімічних формах йоду, а саме: гігроскопічність і розчинність йодиду калію у воді відносно висока, що, у свою чергу, викликає втрати у процесі зберігання й технологічної обробки; йодат калію часто викликає погіршення органолептичних і фізико-хімічних властивостей готової продукції. Попри деякі недоліки, йодування солі довело свою ефективність у країнах, де воно є обов'язковим. Добавки саме з молекулярним йодом (I_2), а не йодидом (I^-) впливають на апоптоз раку молочної залози ссавців, тому що I_2 значно уповільнює поширення ракових клітин. Продукти харчування, які збагачені йодом, широко використовуються в харчових технологіях. Поруч з йодованою сіллю використовують йодказеїн, екстракти водоростей, йодовані білкові ізоляти, комплекси йоду з полісахаридами тощо. В Україні розроблені технології продуктів харчування з використанням морських водоростей. Заслуговує на увагу така рослина, як *Stellaria media*, вміст йоду в якій 360—700 мікрограм на 100 г сухої маси. Також розроблені біологічно активні добавки: «Барба-йод», «Еламін», які успішно

використовуються в лікуванні зобу [8]. Відомі дані про застосування калій йодиду в технології м'ясних продуктів. Однак споживання цих продуктів і добавок, на жаль, має поодинокий характер, вміст активного йоду значно варіюється залежно від джерела сировини.

Збагачення харчових продуктів йодованою сіллю має і ряд недоліків, в тому числі негативний вплив на якісні показники готових виробів та ймовірність значних втрат, що можуть сягати 67%, особливо при тривалій дії високих температур у вологому середовищі.

Таким чином, актуальною є проблема розробки нових препаратів, які містять йод з високим ступенем стабільності виробничих процесів і біологічної доступності. Вимоги, які висуваються до цих добавок, є такими: стабільність при обробці та зберіганні харчових продуктів, відсутність негативного впливу на якість готової продукції, обмежена розчинність у воді, нешкідливість, гіпоалергенність, біодоступність, гарне засвоєння організмом, взаємодія з компонентами харчового продукту з утворенням неактивних сполук і низька вартість.

Мета статті: дослідження комплексу «гість–хазяїн» β -циклодекстрину, в якому йод наявний у полімолекулярній формі, як функціональної добавки у технології варених ковбасних виробів. Проведення клінічних випробувань дослідної партії варених ковбасних виробів з цим комплексом.

Виклад основних результатів дослідження. Унікальні властивості циклодекстринів (ЦД) пов'язані із здатністю утворювати комплекси «гість–хазяїн», подібно до нанотрубок, каліксаренів, краунетерів тощо. Молекулярна структура циклодекстринів характеризується наявністю в центрі кільця відносно неполярної порожнини, де можуть розміститися невеликі молекули, тобто вона дає змогу прийняти молекули гостя з утворенням клатрата, наприклад, з йодом [9]. Найбільш поширеними циклодекстринами вважаються α -, β -, та γ -, які складені відповідно з 6, 7 та 8 фрагментів глюкопіраноз.

Циклодекстрини володіють властивостями пребіотиків і широко використовуються в харчовій технології для стабілізації біологічно активних компонентів під час обробки. Найбільш поширеним є комплекс, у якому існують молекули циклодекстрину та «гість» у співвідношенні 1:1 [8]. Таким чином, циклодекстрини є одним із найважливіших комплексоутворювачів у водному середовищі, де гідрофобні речовини, взаємодіючи з гідрофобною внутрішньою частиною циклодекстринів, утворюють комплекси «гість–хазяїн». Для комплексоутворення обрали β -циклодекстрин, беручи до уваги його невисоку вартість, доступність, низьку розчинність у воді, простоту синтезу. У технології продуктів з м'яса, особливо вареного, втрати йоду при використанні йодованої солі можуть бути досить значними. Крім того, м'ясо курятини містить велику кількість фрагментів з тирозину, який може реагувати з молекулярним йодом з утворенням 3,5-дйодтирозину. Ця сполука є проміжною у синтезі трийодтироніну і тироксину, які є основними гормонами щитоподібної залози, тому як об'єкт збагачення було обрано варені ковбасні вироби з м'яса курятини.

Спершу було отримано комплекс йоду з β -циклодекстрином згідно з методикою [10]. Співвідношення йоду та циклодекстрину в комплексі

підтверджено за допомогою методу йодометрії. Розрахований елементний вміст йоду в комплексі склав 16,9%. Це відповідає еквімолекулярному співвідношенню між β -ЦД та йодом у комплексі. Крім того, для підтвердження структури було визначено температуру плавлення комплексу в капілярі, яка склала 76 °С, що відповідає літературним даним [10].

Визначення якісної і кількісної оцінки можливості утворення 3,5-дйодтирозиу при дії комплексу на молекули тирозину було здійснено за допомогою методу вискоєфективної рідинної хроматографії. Для цього використали хроматограф Agilent 1200, колонка C18, елюентом слугувала суміш 0,1 % водного розчину трифтороцтової кислоти й ацетонітрилу у співвідношенні 10:1. Показано, що концентрація 3,5-дйодтирозиу збільшилась із 640 нг/мл до 1200 нг/мл при підвищенні концентрації тирозину від 2,2 до 11,0 мМ при постійній концентрації (2 мМ) комплексу у 0,02 М хлоридній кислоті. 3,5-дйодтирозиу може утворюватись в шлунку, рН середовища якого складає 1,7. Саме тому у дослідженнях було обрано таку концентрацію хлоридної кислоти. Таким чином, комплекс йоду з β -циклодекстрином потенційно можна використовувати для контрольованого синтезу 3,5-дйодтирозиу, що відрізняє його від інших йодовмісних препаратів. Проте ці припущення вимагають проведення додаткових *in vitro* та *in vivo* досліджень.

Визначення концентрації йоду в зразках продукту проводили в лабораторії ендокринних захворювань ДУ «Інститут ендокринології та обміну речовин ім. В.П. Комісаренка НАМН України». Для цього було відібрано 5 зразків вареного ковбасного виробу, кожен масою 250 мг. Для повного розкладу зразків вони були внесені у 6 мл концентрованої нітратної кислоти, після чого їх піддали мікрохвильовій обробці протягом 50 хв, а потім охолодили протягом 20 хвилин. Концентрацію йоду визначено спектрофотометрично за реакцією Сандела-Кольтгоффа. Для цього спочатку побудовано графік залежності зміни поглинання ($\lambda = 420$ нм) від тривалості реакції в стандартних розчинах йоду 20;50;100;150 та 200 мкг/мл. Після цього процедуру проведено у зразках варених ковбасних виробів.

Для доведення ефективності використання комплексу йоду з β -циклодекстрином було розроблено рецептуру вареного ковбасного виробу, виготовленого відповідно до ТУ У 15.1-19492247-013-2003, в якій комплекс використовували як інгредієнт. Склад рецептури сосисок наведено у табл. 1. Кількість йоду в рецептурі була обрана з таким розрахунком, щоб забезпечити мінімальне споживання 100 мкг йоду на добу, враховуючи втрати йоду під час технологічної обробки і надходження йоду з іншими харчовими продуктами.

Як білковий стабілізатор (БС) обрано суміш з таким складом: сухий яловичий білок 60%, суха молочна сироватка 20%, карбоксиметилцелюлоза 5%, камідь гуарова 10%, камідь ксантанова 5%. Єдина технологічна відмінність від звичайної технології полягала у тому, що комплекс внесено у вигляді водного розчину безпосередньо у фарш з метою рівномірного розподілу його в продукті. Сенсорний аналіз готових виробів свідчить про відсутність впливу комплексу β -циклодекстрин-йод на смакові характеристики сосисок, які подібні до контрольних зразків, виготовлених за стандартною рецептурою.

Таблиця 1. Рецепттура сосисок, збагачених йодом

Інгредієнти	Кількість, %
Стегно куряче	70
БС	15
Соя гідролізована	15
Кремнезем, % до маси БС	0,1
Сіль, % на 100 г	2,1
Нітриг натрію, г на 100 г	0,0075
Вода	30
Ароматична суміш «Сосиски франкфуртські»	1,0
Комплекс циклодекстрину з йодом	0,00049

Дані проведених досліджень мікробіологічних показників варених ковбасних виробів щодо кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів (МАФАНМ), бактерій групи кишкової палички (БГКП), плісняви та дріжджів наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Мікробіологічні показники ковбасних виробів з додаванням комплексу β-циклодекстрину з йодом

Показники	Термін зберігання	Зразок	Контроль
МАФАНМ, КУО/г	1 доба	$1,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$
	6 діб	$2 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$
БГКП в 1,0 г	1 доба	Не виявлено	Не виявлено
	6 діб	Не виявлено	Не виявлено
Пліснява, КУО/г	1 доба	<10	<10
	6 діб	<10	<10
Дріжджі, КУО/г	1 доба	<10	<10
	6 діб	<10	<10

Отримані результати свідчать, що використання в рецептурі комплексу «гість–хазяїн» йоду з циклодекстрином не позначається негативно на термінах зберігання варених ковбасних виробів, відповідаючи встановленим вимогам.

Одним із важливих критеріїв ефективності використання тієї чи іншої сполуки як носія йоду є ступінь утримання під час технологічної обробки та його рівномірний розподіл всередині харчової матриці. Концентрація йоду, знайдена в різних зразках, варіюється в межах $(22...24) \pm 2$ мкг/мл, що відповідає 80% утриманню йоду після технологічної обробки і підготовки проби.

Отримані результати свідчать, що використання в рецептурі комплексу «гість–хазяїн» йоду з циклодекстрином не позначається негативно на термінах зберігання варених ковбасних виробів, відповідаючи встановленим вимогам.

Одним із важливих критеріїв ефективності використання тієї чи іншої сполуки як носія йоду є ступінь утримання під час технологічної обробки та його рівномірний розподіл всередині харчової матриці. Концентрація йоду, знайдена в різних зразках, варіюється в межах $(22...24) \pm 2$ мкг/мл, що відповідає 80% утриманню йоду після технологічної обробки і підготовки проби.

Для визначення ефективності збагачення вареного ковбасного виробу була виготовлена дослідна партія варених ковбасних виробів, до складу рецептури яких внесено комплекс β-циклодекстрину з йодом («Декстрайд»).

У відділі епідеміології ендокринних захворювань ДУ «Інституту ендокринології та обміну речовин НАМН України» були проведені аналітичні дослідження зразків сечі, взятих у 31 волонтера, які протягом 10 днів споживали варені ковбасні вироби, виготовлені у виробничих умовах, в кількості 150 г на добу. Згідно з рецептурою, кількість йоду в зразках варених ковбасних виробів складала 100 мкг/150 г продукту. Під час проведення досліджень було визначено, що серед 29 осіб, які мали помірний йододефіцит та споживали продукт, у 16 людей після 10 днів його споживання достатнє йодне забезпечення було відновлено повністю, а в інших цей показник суттєво поліпшився. Згідно з результатами проведених досліджень усіх зразків сечі, усереднений показник йоду на початку досліджень склав 58,02 мкг/л, а після споживання зазначеного виробу він становив 110,6 мкг/л. Дослідження зразків крові у волонтерів засвідчило, що споживання даного вареного ковбасного виробу не призводило до змін гормонального фону, концентрації вільного тироксину й тиреотропного гормону (ТТГ). Ультразвукове обстеження щитоподібної залози у волонтерів не виявило в ній змін, а також її розміру. Протягом досліджень не спостерігалися побічні явища чи ускладнення при споживанні зазначених ковбасних виробів.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що вживання вареного ковбасного виробу, збагаченого розробленим нами комплексом у рекомендованій кількості, яка становить добову потребу йоду, помітно підвищує йодний статус. Даний продукт може бути рекомендований для вживання особам, які страждають захворюваннями, пов'язаними з дефіцитом йоду. Таким чином, комплекс «гість–хазяїн» між β -циклодекстрином і йодом є перспективною функціональною добавкою, яку можливо застосовувати в широкому спектрі харчових продуктів для збагачення йодом.

Висновки

Встановлено, що використаний комплекс «гість–хазяїн» між йодом і β -циклодекстрином є перспективним носієм йоду (йодофором) для збагачення цим мікроелементом харчових продуктів. Застосування саме цієї йодної добавки у варених ковбасних виробках може забезпечити контрольоване утворення в організмі людини 3,5-дйодтирозину, який є проміжною сполукою у синтезі гормонів щитовидної залози. Утримання йоду після технологічної обробки в продукті дозволяє використання «Декстрайод» в технології варених ковбасних виробів, а також зберігає високі якісні показники готових виробів. Споживання 150 г цього продукту дасть змогу забезпечити добову потребу йоду для дорослої людини.

Література

1. *Zimmermann M.B.* Iodine-deficiency disorders / M.B.Zimmermann, P.L. Jooste, C.S. Pandav // *Lancet*. — 2008. — Vol. 372, # 4. — P. 1251—1262.
2. *Russel R.* Dietary reference intakes for vitamin a, vitamin k, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc / R. Russel — Washington: Academy Press, 2001. — 774 p.
3. *Zimmermann M.B.* Iodine deficiency / M.B. Zimmermann // *Endocr. Rev.* — 2009. — Vol. 30, # 4. — P. 376—408.

4. Pennington J.T. Composition of core foods of the U.S. food supply 1982-1991. III. copper, manganese, selenium, and iodine / J.T. Pennington, S.A.Schoen, G.D.Salmon et.al. // J. Food. Comp. Anal. — 1995. — Vol. 8, # 2. — P. 171—217.
5. Teas J. Variability of iodine content in common commercially available edible seaweeds / J.Teas, S. Pino, A.Critchley, L.E.Braverman // Thyroid. — 2004. — Vol. 14, # 10. — P. 836—841.
6. Patrick L. Iodine: deficiency and therapeutic considerations / L.Patrick // Altern. Med. Rev. — 2008. — Vol. 13, # 2. — P. 116—127.
7. de Benoist B. Assessment of iodine deficiency disorders and monitoring their elimination: Third edition / B. de Benoist. — Geneva : WHO Press, 2007. — 97 p.
8. Пересічний М.І. Технологія продуктів харчування / М.І. Пересічний ; за ред. М.І. Пересічного. — Київ : КНТЕУ, 2008. — 717 с.
9. Astray G. A review on the use of cyclodextrins in foods / G. Astray, C. Gonzalez-Ba-reiro, J.C. Mejuto et.al. // Food Hydrocoll. — 2009. — Vol. 23, # 7. — P. 1631—1640.
10. Ting W. Preparation, quantitative analysis and bacteriostasis of solid state iodine inclusion complex with β -cyclodextrin / W. Ting, B.Li, Y.Feng et.al. // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. — 2010. — Vol. 69, # 1—2. — P. 255—262.

КОМПЛЕКС ЙОДА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ДОБАВКА В ТЕХНОЛОГИИ ВАРЕННЫХ КОЛБАСНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Х.В. Омельченко, М.О. Полумбрик, В.Н. Пасичный, О.М. Полумбрик
Национальный университет пищевых технологий

В статье получен комплекс между йодом и β -циклодекстрином, в котором одна молекула циклического олигосахарида связывает молекулу йода. Комплекс «гость–хозяин» использован в качестве функциональной добавки для обогащения йодом мясных сосисок. Комплекс йода с β -циклодекстрином характеризуется: возможностью образования 3,5 дийодтирозина при его действии на молекулы тирозина, отсутствием негативного влияния на качество готовой продукции, высоким содержанием йода после технологической обработки, безвредностью, биодоступностью, хорошим усвоением организмом. Разработанная рецептура мясных сосисок с содержанием полученного комплекса 4 мкг/г продукта полностью компенсирует суточную потребность в йоде при потреблении 150 г этих изделий. Комплекс не влияет на органолептические и микробиологические характеристики готовых изделий. Проведенные клинические испытания этих сосисок показали, что после 10 дневного их потребления достаточное йодообеспечение было восстановлено полностью у лиц с умеренным йододефицитом.

Ключевые слова: комплекс «гость–хозяин», циклодекстрин, йод, функциональный продукт, обогащение, 3,5-дийодтирозин, сосиски.