

**ВПЛИВ ПРОЦЕСІВ МЕХАНОЛІЗУ НА АКТИВАЦІЮ  
НАНОКОМПЛЕКСІВ ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДІВ  
ІЗ БІОПОЛІМЕРАМИ ПЛОДІВ ПІД ЧАС РОЗРОБКИ  
НАНОТЕХНОЛОГІЙ**

**Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, О.А. Каплун,  
О.С. Погарський, О.Є. Тельонков, Т.А. Стуконоженко**

*Вивчено вплив процесів неферментативного каталізу-механолізу за дрібнодисперсного подрібнення на активацію неактивних форм важкорозчинних наноконкомплексів гетерополисахаридів із біополімерами та їх трансформацію в розчинну наноформу під час переробки яблук та абрикосів термооброблених (або заморожених) у нанопорі. Установлено, що відбувається активація й більш повне вилучення пектинових речовин у вільний стан (у 3,9...5,0 разів).*

**Ключові слова:** неферментативний каталіз-механоліз, наноконкомплекси гетерополисахаридів, нанотехнології, пектинові речовини, оздоровчі продукти.

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ МЕХАНОЛИЗА НА АКТИВАЦИЮ  
НАНОКОМПЛЕКСОВ ГЕТЕРОПОЛИСАХАРИДОВ  
С БИОПОЛИМЕРАМИ ПЛОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ  
НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарская, Е.А. Каплун,  
А.С. Погарский, А.Є. Тельонков, Т.А. Стуконоженко**

*Изучено влияние процессов неферментативного катализа-механолиза при мелкодисперсном измельчении на активацию неактивных форм труднорастворимых наноконкомплексов гетерополисахаридов с биополимерами и их трансформацию в растворимую наноформу при переработке яблок и абрикосов термообработанных (или замороженных) в нанопоре. Установлено, что происходит активация и более полное извлечение пектиновых веществ в свободное состояние (в 3,9...5,0 раз).*

**Ключевые слова:** неферментативный катализ-механолиз, наноконкомплексы гетерополисахаридов, нанотехнологии, пектиновые вещества, оздоровительные продукты.

## THE IMPACT OF MECHANOLYSIS ON ACTIVATION OF NANOCOMPLEXES OF HETEROPOLYSACCHARIDES WITH FRUIT BIOPOLYMERS FOR THE DEVELOPMENT OF NANOTECHNOLOGIES

R. Pavlyuk, V. Pogarska, H. Kaplun, A. Pogarskiy,  
A. Telenkov, T. Stukonozhenko

*The impact of non-enzymatic catalysis – mechanolysis during the fine-dispersed grinding on activation of inactive forms of hardly soluble Nanocomplexes of heteropolysaccharides with biopolymers and their transformation into the soluble Nanopuree during the processing of heat-treated (or frozen) apples and apricots into Nanopuree are studied. It is determined that activation and more complete extraction (3.9...5.0 times) of pectin compounds into free state occur.*

*It is determined that an activation of inactive pectin compounds (which are tied with the other biopolymers in Nanocomplexes) and their significant extraction from the bound condition to a free state occur 3.9–4.8 times more effective (compared with start raw materials) while the complex effect of freezing with different speeds or steam-thermal treatment (in a combi-steamer) on herbal raw materials (apples and apricots) during 10 minutes with the following fine-dispersed grinding. Therefore, the general number of pectin compounds is increased 5 times while the freezing and fine-dispersed grinding of apples in comparison with their quantity in raw materials. It is also increased (3.9 times more than in start raw materials) while the steam-thermal treatment and fine-dispersed grinding.*

*It is discovered that significant portion of pectin compounds, particularly protopectin, is transformed into soluble pectin (6...6.5 times more than the start raw materials contain). It is shown that significant portion of pectin compounds in Nanopuree is in a soluble form (nearly about 70%). It may help to increase the gelling properties in the obtained puree of apples and apricots. The mechanism of this process is associated with the mechanocracking, mechanical and cryogenic destruction of folding Nanocomplexes and liberated forms of pectin compounds from its hidden state to a soluble, easily digestible form. Furthermore the non-enzymatic catalysis (destruction) – mechanolysis of hydrogen and ionic bonds in Nanocomplexes occurs. Simultaneously, there is also transformation of protopectin into galacturonic acid. It is confirmed by significant increasing of organic acids (30...40%) relatively to the start raw materials.*

**Keywords:** *non-enzymatic catalysis, mechanolysis, Nanocomplexes of heteropolysaccharides, nanotechnology, pectin compounds, healthful products.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** На сьогодні глобальною проблемою в міжнародній практиці є дефіцит у раціонах харчування вітамінів, каротину, мінеральних речовин, білків та пребіотиків – неперетравлюваних компонентів їжі, зокрема, пектинових речовин, інуліну та ін. [1; 3]. Потреба в них у населення України задовольняється всього на 50%. Спостерігається також

незбалансованість у раціоні харчування: дефіцит молока, м'яса, риби, фруктів та ягід, тобто тих продуктів, які сприяють зміцненню імунітету населення. Відомо, що 50% населення Землі голодує. У зв'язку з цим у багатьох країнах світу існують програми, у межах яких створюється і вже налагоджено промисловий випуск багатьох синтетичних харчових продуктів (зокрема м'яса, молока, овочів, борошна, круп і т. п.). Вони за зовнішнім виглядом майже не відрізняються від натуральних продуктів, але шкідливі для організму людини і практично ним не засвоюються. Крім того, на всій Землі спостерігається погіршення екологічної ситуації та зниження імунітету в населення. Тому в багатьох країнах світу великою популярністю користуються функціональні оздоровчі продукти (особливо із фруктів, ягід, овочів), які сприяють зміцненню здоров'я. Цій проблемі сьогодні приділяється багато уваги в працях багатьох вчених. Особливо актуальним і перспективним є використання традиційних фруктів і ягід, таких як яблука та абрикоси.

Відомо, що вони користуються популярністю у населення в багатьох країнах світу, в тому числі і в Україні. Яблука й абрикоси виділяються серед іншої рослинної сировини високим вмістом біофлавоноїдів, таких як кверцитин, рутин, урсолова кислота та ін., які мають імуномодельуючу, антиоксидантну, протипухлинну, детоксикуючу дію і значно підвищують захисні сили організму. Крім того, вони відрізняються високим вмістом пектинових речовин, целюлози, які є пребіотиками і сприяють здоровій роботі кишечника та мають детоксикуючі властивості, тобто допомагають очищенню організму людини від шлаків та різних токсичних речовин, які є в харчових продуктах.

Труднощі під час переробки і споживання яблук та абрикосів пов'язані з тим, що значна частина молекул, як біофлавоноїдів так і пектинових речовин знаходиться в них у скритій зв'язаній формі в наноконформах і наноасоціатах з іншими біополімерами і біологічно активними речовинами. У зв'язку з цим їх важко вилучити в розчинну форму в процесі переробки сировини та під час споживання – в шлунку людини.

Дослідження спрямоване на вирішення проблеми дефіциту в Україні нанотехнологій натуральних рослинних пектинвмісних гідроколіїдних добавок із високими желуючими властивостями, що одночасно є носіями пребіотиків вітамінів та інших біологічно активних речовин. Потреба в останніх під час виробництва харчової продукції в Україні складає біля 1 млн тон на рік [1]. На сьогодні в Україні відсутнє вітчизняне виробництво пектину та високоякісних натуральних добавок у формі порошків, пюре та паст із плодоовочевої пектинвмісної сировини, які одночасно є пребіотиками і носіями

БАР [1–5]. Такі добавки необхідні для створення продуктів оздоровчого харчування. Відомо, що значна частина біополімерів, зокрема пектину, білка, целюлози знаходиться у фруктах у неактивній формі, зв'язаній у рослинній клітині в наноконплекси з іншими біополімерами, мінеральними речовинами, та майже не засвоюються організмом людини [3; 4].

Сьогодні в міжнародній практиці існує два основних способи інтенсифікації під час глибокої переробки пектинвмісних плодів та овочів: перший і найбільш розповсюджений – це обробка сировини пектолітичними та цитолітичними ферментними препаратами. Другий – це криогенна обробка сировини з використанням рідкого та газоподібного азоту. Перший спосіб не дуже себе виправдав. Щодо другого способу, який стосується впливу криогенних низьких температур під час заморожування та подрібнення на якість сировини, БАР, біополімери, літературних даних дуже мало, вони мають суперечливий характер. Ця область технології мало вивчена [6; 7; 8].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Аналіз літературних даних за останні 10 років показав, що за кордоном під час переробки пектинвмісної сировини як інтенсифікацію процесів в основному використовують обробку ферментними препаратами, вакуумну обробку та ін. [9–11]. Досліджень з використання процесів паротермічної обробки та механолізу не виявлено. Не знайшли застосування також і криогенні технології. В Україні глибокою переробкою пектинвмісної плодоовочевої сировини займались в НУХТ такі вчені як проф. І.Ф. Гулий, Г.О. Симахіна, Л.В. Кисла та ін. (період 1985–2000 р.) [10]. Показано, що механічна обробка рослинної сировини дозволяє збільшити швидкість екстракції та підвищити вихід екстрактивних речовин із сировини на 6–24% [9–11]. Але при цьому відбувається руйнування аскорбінової кислоти. Підвищене вилучення БАР із рослинної сировини пояснюють більш повним руйнуванням клітин та тканин рослинної сировини, збільшенням активної поверхні продукту, що сприяє більш повній екстракції БАР із сировини. Установлено також, що за механічного подрібнення плодів та овочів відбувається руйнування полісахаридів і білка. Їх кількість зменшується на 18–20% та збільшується вихід редуруючих речовин на 6–20%. Застосування процесів механохімії в харчовій та переробній промисловості має фрагментальний характер. Не вивчені хімічні перетворення високомолекулярних полісахаридів, білків, не вивчені механізми цих процесів та НДР не знайшли свого впровадження у промисловість. За даними літератури в останні 10 років проводилось мало наукових досліджень проблеми, що розкривається в статті [1; 4].

Обробка ферментними препаратами рослинної сировини дозволяє більш повно використати біологічний потенціал сировини та збільшити вихід соку, спирту та ін. [1; 9]. Перспективними способами інтенсифікації процесів під час переробки плодів і овочів є неферментативний спосіб, зокрема, заморожування та криогенне подрібнення [1; 8; 10]. Процесами механоактивації під час отримання дрібнодисперсних порошоків, паст та пюре із плодоовочевої сировини в харчовій промисловості займаються вчені наукових шкіл, зокрема, вчені ХДУХТ, НУХТ та Росії [1; 12–15]. Проте це переважно пошукові роботи, які не знайшли впровадження в промисловість, крім праць авторів проекту. В Україні спостерігається дефіцит пектинвмісних добавок із плодів та овочів у формі порошоків, паст, пюре та функціональних оздоровчих продуктів. Робіт, спрямованих на комплексне використання процесів паротермічної обробки, заморожування, дрібнодисперсного подрібнення (яке супроводжується процесами механолізу) як альтернативу інтенсифікації харчових процесів шляхом обробки ферментними препаратами та отримання порошоків та паст із пектинвмісної рослинної сировини в наноструктурованій формі з рекордним вмістом розчинного пектину, з високими колоїдними та детоксикуючими властивостями, практично немає, крім робіт, які виконуються під керівництвом проф. Р.Ю. Павлюк. Наявні в літературі дані носять розрізнений суперечливий характер [16].

Традиційні методи переробки рослинної сировини призводять до значних втрат вітамінів та інших БАР, біополімерів та неповного використання біологічного потенціалу сировини. У зв'язку з цим на сьогодні в міжнародній практиці гостро стоїть проблема розробки високих технологій, зокрема, нанотехнологій, які можуть зробити процес обробки харчової сировини більш ефективним з максимальним збереженням цінних БАР та поживних речовин, збільшити вилучення цільових компонентів, запровадити ресурсозберігаючі процеси, безвідходні технології та менш енергоємні процеси [1; 12–15].

Відомо, що значна частина пектинових речовин у свіжій сировині знаходиться в неактивній формі [1; 2]. Авторами вперше в міжнародній практиці з використанням криогенної обробки сировини було виявлено, що в плодах та овочах значна частина полісахаридів, зокрема пектинових речовин знаходиться в прихованій формі, тобто вони зв'язані в складні важкорозчинні наноконплекси з іншими біополімерами (наприклад, білками, целюлозою), арабінами, галактанами та ін., а також із мінеральними та дубильними речовинами, які неможливо проконтролювати традиційними хімічними методами контролю пектинових речовин [14–16]. Так,

авторами встановлено, що кріопюре з пектинвмісної сировини містить у прихованій формі залежно від виду сировини в 3,5...5,5 разу більше пектину, ніж в свіжих плодах та овочах. На думку авторів проекту актуальним є пошук неферментативних методів переробки пектинвмісної сировини, зокрема, альтернативних кріогенному «шоковому» заморожуванню та кріогенному подрібненню з метою отримання добавок у формі дрібнодисперсних порошоків та пюре та продуктів з їх використанням, якість яких наближається до якості продуктів, отриманих із застосуванням кріогенної обробки, яку неможливо досягти, використовуючи існуючі технології, та значно більше використовувати біологічний потенціал сировини. Як інновацію автори проекту пропонують використовувати комплексну обробку пектинвмісної сировини із застосуванням паротермічної обробки (або заморожування) та неферментативного каталізу – механолізу наноасоціатів та наноконкомплексів високомолекулярних біополімерів – гетерополісахаридів, білків та ін., під час розробки нанотехнологій дрібнодисперсних добавок у формі порошоків та пюре, та широкого асортименту продуктів для оздоровчого харчування (нанопаїв, концентратів для перорального споживання, хлібобулочних та кондитерських виробів та ін.). Робіт у цьому напрямку практично немає, окрім тих, що виконуються під керівництвом автора статті.

**Мета статті** – вивчення впливу комплексної дії заморожування (або паротермічної обробки) та дрібнодисперсного подрібнення під час переробки яблук і абрикосів на трансформацію важкорозчинних наноконкомплексів пектинових речовин з іншими полісахаридами та білками у вільну розчинну форму і їх механодеструкцію та механоліз до окремих мономерів при розробці нанотехнологій отримання нанопюре із плодів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі авдання:

- вивчити вплив паротермічної обробки та кріогенного заморожування і дрібнодисперсного подрібнення на активацію й вилучення пектинових речовин із скритої форми (із зв'язаного стану в наноконкомплексах з іншими біополімерами та БАР) у вільний стан;

- вивчити вплив паротермічної обробки та заморожування і дрібнодисперсного подрібнення на механодеструкцію пектинових речовин та їх трансформацію в розчинну форму;

- вивчити ІЧ-спектри та якість вихідної сировини і наноструктурованих добавок із яблук та абрикосів, отриманих за нанотехнологією.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Дослідження проведено в ХДУХТ на кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока на базі науково-дослідної лабораторії, яка є на кафедрі «Інноваційних кріо- та нанотехнологій рослинних добавок та оздоровчих продуктів». Роботу виконано з використанням сучасного оригінального обладнання, яке є на кафедрі ХДУХТ – кріогенного заморозувача з програмним забезпеченням, в якому в якості хладогенту та інертного середовища використовується рідкий та газоподібний азот. При цьому, температура в швидкоморозильній камері становила – 60°C. Продукти заморозували з різними швидкостями (2, 5, 10°C/хв) до кінцевої температури: –30°C... –35°C.

У Харківському державному університеті харчування та торгівлі (ХДУХТ) запропоновано та розроблено нанотехнології дрібнодисперсних добавок із яблук та абрикосів у формі пюре з використанням комплексної дії на сировину дрібнодисперсного подрібнення замороженої (або термообробленої) рослинної сировини. Під час розробки нового методу глибокої переробки плодів проводили порівняння впливу як замороження, так і паротермічної обробки в пароконвекційній печі (бланшування) на основні механохімічні процеси, які відбуваються за дрібнодисперсної переробки, зокрема на активацію пектинових речовин, які знаходяться в сировині в неактивній (скритій) формі з метою їх більш повного вилучення із сировини та трансформацію в розчинну форму.

Паротермічну обробку в пароконвекційній печі зразків яблук та абрикосів проводили за таких режимів: температура в пароконвекційній печі – 105°C, в продукті – 70...75°C, режим пароутворення – 100% (що відповідає максимальній кількості пари).

Критерієм оцінки процесів неферментативного каталізу – механолізу під час заморозування (та паротермічної обробки) яблук і абрикосів та дрібнодисперсного подрібнення було вилучення пектинових речовин (загального пектину, протопектину та розчинного пектину) у вихідній сировині і готових добавках. Головним під час розробки нанотехнологій дрібнодисперсних пюре із яблук та абрикосів із використанням неферментативного каталізу було не тільки збільшити ступінь вилучення із сировини прихованих зв'язаних форм пектинових речовин з наноконкомплексів із білками та іншими полісахаридами в розчинну форму за рахунок механолізу та розкрити механізми перерахованих процесів.

Таблиця 1

**Вплив кріогенного заморожування, паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення яблук та абрикосів на важкорозчинні наноконплекси пектинових речовин**

Сировина	Загальна кількість пектинових речовин, %	Протопектин, %	Розчинний пектин, %	Органічні кислоти, %
Свіжі яблука (сорт Смиренка)	1,5	0,7	0,8	0,8
Заморожені плоди	2,5	1,1	1,4	1,1
Заморожене дрібнодисперсне поре із яблук	7,2	2,1	5,1	1,4
Термооброблені яблука	2,3	1,0	1,3	1,2
Термооброблене дрібнодисперсне поре з яблук	5,9	1,1	4,81	1,3
Свіжі абрикоси	1,4	0,6	0,8	1,0
Заморожені абрикоси	2,2	1,0	1,2	1,2
Заморожене дрібнодисперсне поре із абрикосів	7,0	1,9	5,1	1,5
Термооброблені абрикоси	2,1	1,0	1,1	1,3
Термооброблене та дрібнодисперсне поре із абрикосів	5,8	0,9	4,1	1,4

Установлено, що за комплексної дії на рослинну сировину – яблук і абрикосів заморожування з різними швидкостями або паротермічної обробки (в пароконвектоматі) протягом 10 хвилин із подальшим дрібнодисперсним подрібненням відбувається активація і значне вилучення пектинових речовин із неактивної, зв'язаної з іншими біополімерами в наноконплєксах у вільний стан (в 3,9–4,8



разу). Так, за заморожування та дрібнодисперсного подрібнення яблук загальна кількість пектинових речовин збільшується в 5 разів, за паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення їх у 3,9 разу більше, ніж у вихідній сировині.

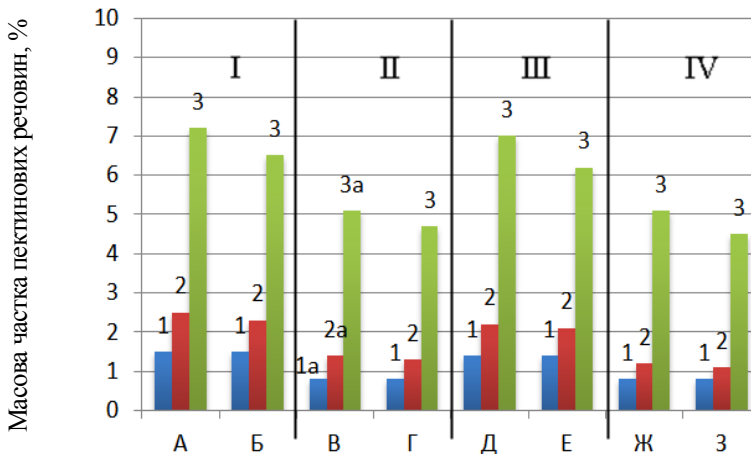


Рис. 1. Вплив заморожування, паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення яблук (I, II) та абрикосів (III, IV), яке супроводжується неферментативним каталізом наноконкомплексів пектинових речовин з іншими біополімерами та механокренінгу важкорозчинного пектину в його розчинну форму: 1 – свіжі плоди, 2 – заморожені, 3 – заморожені та дрібнодисперсно подрібнені, 3а – паротермічно оброблені та дрібнодисперсно подрібнені; загальний пектин – А, Б, Д, Е розчинний пектин – В, Г, Ж, З, 1а – свіжі; 2а – термооброблені; 3а – паротермічнооброблені та дрібнодисперсно подрібнені

Аналогічні закономірності відбуваються і за такої обробки абрикосів. Так, за замороження та дрібнодисперсного подрібнення вилучається загальний пектин в 5 разів більше, за паротермічної обробки і дрібнодисперсного подрібнення – в 4,1 разу більше. Показано також, що із прихованих форм вилучається як протопектин, так і розчинні пектинові речовини (в 2,5...3 разів більше). Виявлено, що значна частина пектинових речовин, зокрема протопектину, трансформується в розчинний пектин в 6...6,5 разу більше, ніж у вихідній сировині (табл. 1, рис. 1). Показано, що значна частина пектинових речовин в нанопорі знаходиться в розчинній формі (до 70%), що може сприяти збільшенню желуючих властивостей отриманих пюре із яблук і абрикосів.

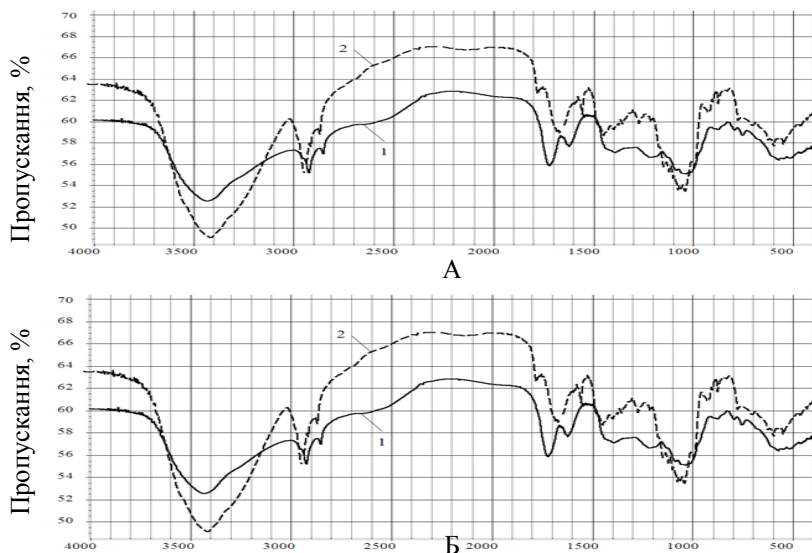
Таким чином, показано, що як під час заморожування так і за дрібнодисперсного подрібнення яблук та абрикосів, так і за комплексної дії паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення відбувається більш повне вилучення важкорозчинних пектинових речовин із зв'язаного стану з макромолекулами інших полісахаридів, білків та мінеральних речовин у вільну активну форму (відповідно під час заморожування в 4,8...5,0 разів більше, ніж у вихідній сировині, за паротермічної – 3,9...4,1 разу). Паралельно відбувається неферментативний каталіз важкорозчинних пектинових речовин до окремих мономерів, тобто вони трансформуються в розчинну легкозасвоювану форму. Показано, що в нанопорі із яблук і абрикосів 70% важкорозчинних пектинових речовин трансформувались в розчинну форму (табл. 1, рис. 1).

Механізм цього процесу пов'язаний з механо- та кріодеструкцією та механокренінгом складних наноконкомплексів і вивільнених із скритої форми пектинових речовин в розчинну легкозасвоювану форму. При цьому відбувається неферментативний каталіз (руйнування) – механоліз водневих та іонних зв'язків у наноконкомплексах. Паралельно відбувається також трансформація протопектину в галактуронову кислоту. Про це свідчить і значне збільшення органічних кислот (на 30...40%) відносно до вихідної сировини. Відомо, що галактуронова кислота – мономер, із якого побудовані пектинові речовини, і відноситься до органічних кислот, які в своїй молекулі містять вільні карбоксильні групи, що мають кислу реакцію. Відомо, що розчинні пектини більш високометоксильовані і, очевидно, підвищують ступінь етерифікацій, кількість водневих та іонних зв'язків та сприяють збільшення драглеутворюючої здібності.

Отримані хімічними методами результати впливу заморожування із застосуванням рідкого азоту і низькотемпературного подрібнення на механодеструкцію пектинових речовин, які зв'язані в наноконкомплекси з іншими біополімерами та БАР, і їх перехід у вільну форму та механодеструкцію самих пектинових речовин до мономерів яблук та абрикосів були підтвердженні методами спектрального аналізу під час вивчення ІЧ-спектрів (рис 2.).

Порівняння ІЧ-спектрів замороженого дрібнодисперсного пюре з плодової сировини (яблук та абрикосів) і свіжої вихідної сировини показало, що в області частот від 3200 до 3650 см<sup>-1</sup>, характерних для валентних коливань функціональних груп ОН, що беруть участь в утворенні внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, які входять до складу вільної і зв'язаної вологи, комплексів біополімер-БАР,

таких як фенольних сполук, дубильних речовин, цукрів та інших БАР, відбувається зменшення інтенсивності спектрів. Це свідчить про руйнування міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, деструкцію наноконкомплексів біополімерів, зокрема, пектинових речовин із іншими біополімерами та низькомолекулярними БАР, дезагрегацію та механоліза біополімерів або їх асоціатів і наноконкомплексів.



Валентні коливання груп, см <sup>-1</sup>				
ОН	NH	CH	S-H	-C=O
3645...2500	3500...3300	3350...2850	2600...2550	1750...1720
Валентні коливання груп, см <sup>-1</sup>				
C-O-	COOH	-S-S-	C=N	CH <sub>3</sub>
1300...1000	1750...1700	550...450	1230...1030	1470...1355

**Рис. 2.** ІЧ-спектри свіжих плодів (1) і заморожених дрібнодисперсних добавок з них (2), отриманих з використанням криогенного «шокового» заморожування і низькотемпературного подрібнення, де А – яблука, Б – абрикоси

Крім того, спостерігається збільшення інтенсивності спектрів в області частот  $\nu = 2900...1600$  см<sup>-1</sup>,  $\nu = 1750...1720$  см<sup>-1</sup>,  $\nu = 1470...1355$  см<sup>-1</sup>,  $\nu = 550...450$  см<sup>-1</sup>, характерних для валентних коливань груп -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub>, CO, а також ненасичених подвійних зв'язків. Це свідчить про збільшення після механічного подрібнення впливу

масові частки і переходу низькомолекулярних БАР (фенольних сполук, аскорбінової кислоти та ін.) із зв'язаного з біополімерами стану у вільний, а також про трансформацію частини біополімерів (наприклад, пектинових речовин) в їх мономери (галактуронову кислоту), що підтверджує дані, отримані хімічними методами.

Таким чином, результати, отримані спектроскопічними методами дослідження, підтверджують дані, отримані хімічними методами, про більш повне вилучення прихованих форм пектинових речовин і про їх збільшення у вільному стані в дрібнодисперсних заморожених добавках із яблук та абрикосів та термооброблених, отриманих із використанням процесів кріомеханодеструкції та механодеструкції.

Таблиця 2

**Порівняльна характеристика вмісту пектинових (протопектину, розчинного пектину) та біологічно активних речовин у свіжих, паротермічнооброблених та заморожених дрібнодисперсних пюре із яблук і абрикосів**

Продукт	Масова частка						
	загального пектину, %	протопектину, %	Розчинного пектину, %	органічних кислот, %	L-аскорбінової кислоти, мг в 100 г	фенольних сполук (за хлорогеновою), мг в 100 г.кислотного	β-каротину, мг в 100 г
Яблука свіжі	1,5	0,7	0,8	0,8	30,0	280,2	0,1
Дрібнодисперсне пюре із паротермічнооброблених яблук	5,9	2,0	4,8	1,3	45,2	420,2	0,2
Дрібнодисперсне кріопюре із яблук	7,2	2,1	5,1	1,4	69,0	521,3	0,3
Абрикоси свіжі	1,4	0,6	0,8	1,0	38,2	245,6	10,5
Дрібнодисперсне пюре із паротермічнооброблених абрикосів	5,8	0,9	4,1	1,4	57,6	390,4	20,8
Дрібнодисперсне кріопюре із абрикосів	7,0	1,9	5,2	1,5	70,2	450,5	27,6

Встановлено, що комплексне використання заморожування або паротермічної обробки в пароконвектоматі з дрібнодисперсним

подрібненням рослинної сировини (яблук та абрикосів) дає змогу отримати нанопоре, якість якого наближається до якості поре, отриманого із застосуванням криогенної обробки (табл. 2). Так, наприклад, масова частка загального пектину в 100 г свіжих яблук та абрикосів відповідно складає 1,5 і 1,4 г в 100 г, в дрібнодисперсному поре із паротермічнообробленої сировини – відповідно 5,8 та 5,9 г в 100 г. Його якість наближається до поре, отриманого із застосуванням криогенного заморожування та дрібнодисперсного подрібнення. Так, вміст загального пектину в поре із яблук і абрикосів складає відповідно 7,2 і 7,0 г в 100 г. Пектинові речовини в нанопоре паротермічнообробленому та замороженому на 70% складається із розчинного пектину. Так, масова частка розчинного пектину у вихідній сировині складає в яблуках та абрикосах відповідно 0,8 г в 100 г, в дрібнодисперсному поре із паротермічнообробленої сировини складає відповідно 4,8 та 5,1 г в 100 г, із замороженої сировини 5,1 та 5,2 г в 100 г.

Встановлено також, що масова частка біологічно активних речовин, таких як L-аскорбінова кислота,  $\beta$ -каротин, фенольні сполуки, в дрібнодисперсному поре, отриманому, з паротермічнообробленої і замороженої сировини в 1,5...2,0 рази більше ніж, у свіжій сировині (табл. 2).

Таким чином, якість отриманого нанопоре із яблук і абрикосів перевищує якість вихідної сировини і суттєво перевищує якість поре-аналогів, отриманих із використання традиційних методів теплової обробки сировини та подрібнення, що супроводжується втратами БАР порівняно зі свіжою сировиною на 20...80%.

Апробація у виробничих умовах у НВФ «ХПК» та НВФ «КРІАС ПЛЮС» (м. Харків, Україна) проведених досліджень та впровадження експериментальних зразків із яблук та абрикосів підтверджує доцільність виготовлення запропонованих авторами нанодобавок із плодів з використанням глибокої переробки сировини з використанням в якості інновації комплексної дії на сировину дрібнодисперсного подрібнення та паротермічної обробки (або заморожування).

**Висновки.** 1. Установлено, що за комплексної дії на рослинну сировину – яблука та абрикоси – заморожування з різними швидкостями або паротермічної обробки (в пароконвектоматі) протягом 10 хвилин з подальшим дрібнодисперсним подрібненням відбувається активація і значне вилучення пектинових речовин із неактивної зв'язаної з іншими біополімерами в наноконкомпексах, у вільний стан (у 3,9–4,8 разу). Так, за умови заморожування та

дрібнодисперсного подрібнення яблук загальна кількість пектинових речовин збільшується в 5 разів, за паротермічної обробки та дрібнодисперсного подрібнення в 3,9 разу більше, ніж у вихідній сировині.

2. Виявлено, що значна частина пектинових речовин, зокрема протопектину, трансформується в розчинний пектин в 6...6,5 разу більше, ніж у вихідній сировині (табл. 1, Рис. 1). Показано, що значна частина пектинових речовин в нанопорі знаходиться в розчинній формі (до 70%), що може сприяти збільшенню желуючих властивостей отриманих поре із яблук і абрикосів. Механізм цього процесу пов'язаний з механо- та кріодеструкцією і механокренінгом складних наноконструкцій та вивільненням із скритої форми пектинових речовин у розчинну легкозасвоювану форму. При цьому відбувається неферментативний каталіз (руйнування) – механоліз водневих та іонних зв'язків у наноконструкціях. Паралельно відбувається також трансформація протопектину в галактуронову кислоту. Про це свідчить і значне збільшення органічних кислот (на 30...40%) відносно до вихідної сировини.

3. Порівняння ІЧ-спектрів замороженого дрібнодисперсного поре з плодової сировини (яблук та абрикосів) і свіжої вихідної сировини показало, що в області частот від 3200 до 3650 см<sup>-1</sup>, характерних для валентних коливань функціональних груп ОН, що беруть участь в утворенні внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків, які входять до складу вільної і зв'язаної вологи, комплексів біополімер-БАР, таких як фенольних сполук, дубильних речовин, цукрів та інших БАР, відбувається зменшення інтенсивності спектрів. Це свідчить про руйнування міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, деструкцію наноконструкцій біополімерів, зокрема, пектинових речовин з іншими біополімерами та низькомолекулярними БАР, дезагрегацію і механоліз біополімерів або їх асоціатів і наноконструкцій.

4. Встановлено, що комплексне використання заморожування або паротермічної обробки в пароконвектоматі з дрібнодисперсним подрібненням рослинної сировини (яблук та абрикосів) дає змогу отримати нанопоре, якість якого наближається до якості поре, отриманого із застосуванням кріогенної обробки (табл. 2).

### Список джерел інформації / References

1. Павлюк Р. Ю. Кріо- і механохімія в пищевих технологиях: монографія / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарская, В. А. Павлюк, Л. А. и др.; Харьк. гос. ун-т питания и торговли ; Харьк. торг.-эконом. ин-т Киевск. нац. торг.-эконом. ун-та. – Х. : Факт, 2015. – 255 с.

Pavlyuk, R., Pogarskaya, V., Pavlyuk, V., Radchenko, L., Yur'eva, O., Maksimova, N. (2015), *Cryo- and Mechanochemistry in the food technology*:

monography [Krio- i mehanohimija v pishhevyh tehnologijah: monografija], Kharkov State University of Food Technology and Trade, Kharkov trade and economic Institute of Kyiv national University of trade and economy, Fact, Kharkiv, 255 p.

2. Драгет К. И. Альгинаты: Справочник по гидроколлоидам / К. И. Драгет, Г. О. Филлипс, П. А. Вильямс ; пер. с англ. под ред. А. А. Кочетковой и Л. С. Сарафановой; СПб. : ГИОРД, 2006. – С. 460–479.

Drahet, K., Fyllyps, G., Williams, P. (2006), *Alginate: Handbook of hydrocolloids [Alhynaty: Spravochnyk po hydrokolloydam]*, NYORD, St. Petersburg, P. 460–479.

3. Голубев В. Н. Пектин: химия, технология, применение : монография / В. Н. Голубев, Н. П. Шелухина. – М. : Акад. технолог. наук, 1995. – 387 с.

Golubev, V., Shelukhin, N. (1995), *Pectin: chemistry, technology, application: monography [Pektyn: khimiya, tekhnolohiya, prymenenye: monohrafiia]*, Acad. of technological sciences, Moscow, 387 p.

4. Капрестьянц Л. В. Пребиотики: химия, технология, применение: монография / Л. В. Капрестьянц. – К. : ЭНТЕРПРИНТ, 2015. – 252 с.

Kaprelyants, L. (2015), *Prebiotics: chemistry, technology, application [Prebiotiki: himiya, tehnologiya, primeneniye]*, EnterPrint, K., 252 p.

5. Gibson, G., Roberfroid, M. (2008), *Handbook of Prebiotics*. CRS Press, London, Vol. 4, pp. 22-42.

6. Sousa, M., Santos, E., Sgarbeeri, V. (2011), “The importance of prebiotics in functional food and clinical practical”, *Food and Nutritional Science*, pp. 133-144.

7. Гальчинецкая Ю. Л. Низкотемпературная технология получения биологически активных криос-добавок из натурального растительного сырья / Ю. Л. Гальчинецкая, Н. С. Гриненко // Новые технологии при решении медико-экологических проблем. – Харьков, 2000. – С. 55–57.

Halchynetskaaya, Y., Grinenko, N. (2000), “Low-temperature technology of obtaining of biologically active cryas-additives from natural herbal materials” [“Nyzkotemperaturnaia tekhnolohiya polucheniya byolohychesky aktyvnykh kryas-dobavok iz naturalnoho rastytelnoho syria”], *New technologies in decision of medical and – ecological problems*, Kharkov, pp. 55-57.

8. Безусов А. Т. Технология виробництва галактуранових олігосахаридів із пектинвмісної сировини / А. Т. Безусов, М. Г. Малькова // Харчова наука і технологія. – Одеса: ОНАХТ, 2010. – № 1 (10). – С. 58–61.

Bezusov, T., Malkov, M. (2010), “Technology of production of galacturonic oligosaccharides from pectin-containing raw materials” [“Tekhnolohiia vyrobnytstva halakturonovykh olihosakharydiv iz pektynvmisnoi syrovyny”], *Food science and technology*, ONAFT, № 1 (10), Odessa, pp. 58-61.

9. Симахина Г. А. Повышение биологической усвояемости криоматериалов как проявление механоактивации / Г. А. Симахина // Вибротехнологии – Одесса, 1996. – Т. 3. – С. 75–78.

Symahyna, G. (1996), “Increasing of biological availability of cryo-materials as a manifestation of mechanical activation” [“Povyshenye byolohycheskoi usvoiaemosti kryomateryalov kak proiavlennye mekhanoaktyvatsyy”], *Vibrotechnologies*, Odessa, Vol. 3, pp. 75-78.

10. Schols, H., Ros, I. (1998), "Structural Features of Native and Commercially Extruded Pectins", *Gums and Stabilizers for the Food Industries*, Wrexham, The Royal Society of Chemistry
11. Pavlyuk, R., Pogarskaya, V., Kotyuk, T., Pogarskiy, A., Loseva, S. (2016), "The influence of mechanical activation on activation of nanocomplexes of heteropolysaccharides and proteins of plant bio-systems in developing of nanotechnologies", *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, Kharkiv, 4/11 (82), pp. 42-52.
12. Pavlyuk, R., Pogarskaya, V., Yurieva, O., Skripka, L., Abramova, T. (2016), "Technology of healthful melted cheese products without melting salt with the use of freezing and non-enzymatic catalysis", *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, Kharkov, 4/11 (82), pp. 51-61.
13. Pavlyuk, R., Pogarskaya, V., Balabai, K., Pavlyuk, V., Kotyuk, T. (2016), The effect of cryomechanodestruction on activation of heteropolysaccharide-protein nanocomplexes during the development of nanotechnologies of herbal additives, *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, Kharkiv, 4/11 (82), pp. 20-28.
14. Павлюк Р. Ю. Розробка нанотехнології дрібнодисперсного замороженого пюре із грибів шампінйонів (*agaricus bisporus*) / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарська, Т. С. Маціпура, Н. П. Максимова // Східно-Європейський журнал передових технологій. – Харків, 2015. – № 6/10 (78). – С. 24–28.
- Pavlyuk, R., Pogarska, V., Matsipura, T. Maximova, N. (2015), Development of nanotechnology of fine-dispersed puree from frozen mushrooms (*agaricus bisporus*). *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*, Kharkiv, 6/10 (78), pp. 24-28.
15. Deep processing of carotene-containing vegetables and obtaining nanofood with the use of equipment of new generation / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарська, Л. О. Радченко, Р. Д. Таубер, Н. М. Тимофєєва // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – № 4/11 (82). – С. 36–42.
16. FAO/WHO/UNU (2013), Dietary protein quality evaluation in human nutrition. Report of an FAO Expert Consultation. *Food and agriculture organization of the united nations Rome*, 92, 57.
17. Galland, L. (2014), "Functional Foods: Health Effects and Clinical Applications", *Reference Module in Biomedical Sciences, from Encyclopedia of Human Nutrition (Third Edition)*, pp. 366-371.
18. Tur, J.A., Biliboni, M.M. (2015), "Functional Foods", *Reference Module in Food Science, from Encyclopedia of Food and Health*, pp. 157-161.
19. Tu, J., Zhang, M., Xu, B., Liu, H. (2015), "Effects of different freezing methods on the quality and microstructure of lotus (*Nelumbo nucifera*) root" *International Journal of Refrigeration*, pp. 59-65.
20. Roberfruid, M. (2000), "Fructo-oligosaccharide malabsorption: benefit for gastrointestinal functions", *Curr Opin Gastroenterology*, 16, pp. 173-177.
21. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений : монографія / Н. К. Барамбойм. – М. : Химия, 1978. – 358 с.
- Baramboym, N., (1978), *Mechanochemistry macromolecular compounds: [Mekhanokhymiya vysokomolekuliarnykh soedineniy: monohrafiya]*, Chemistry, Moscow, 358 p.



**Павлюк Раїса Юрїївна**, д-р техн. наук, проф., лауреат Державної премії України, Заслужений діяч науки і техніки України, кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Павлюк Раїса Юрьевна**, д-р техн. наук, проф., лауреат Государственной премии Украины, Заслуженный деятель науки и техники Украины, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли, Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Pavljuk Raisa**, doctor of technical sciences, professor, laureate of the State Prize of Ukraine, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine, Department of Recycling Technologies of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Погарська Вікторія Вадимівна**, д-р техн. наук, проф., лауреат Державної премії України, кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Погарская Виктория Вадимовна**, д-р техн. наук, проф., лауреат Государственной премии Украины, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Pogarskaya Viktoriya**, doctor of technical sciences, professor, laureate of the State Prize of Ukraine, Department of Recycling Technologies of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Каплун Елена Анатоліївна**, канд. техн. наук, ст. викл., Харківський торговельно-економічний коледж Київського національного торговельно-економічного університету. Адреса: вул. Клочківська, 202, м. Харків, Україна, 61045. e-mail: hteb@yandex.ru.

**Каплун Елена Анатольевна**, канд. техн. наук, ст. преп., Харьковский торгово-экономический колледж Киевского национального торгово-экономического университета. Адрес: ул. Клочковская, 202, г. Харьков, Украина, 61045. e-mail: hteb@yandex.ru.

**Caplun Helena**, Cand of technic. sciences, oldest teacher Kharkiv Commerce-Economic College of Kyiv national Commerce-Economic university. Address: Klochkivska str., 202, Kharkiv, Ukraine, 61045. e-mail: hteb@yandex.ru.

**Погарський Олексій Сергійович**, кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Погарский Алексей Сергеевич**, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Pogarskiy Aleksey**, department of recycling technologies of fruits, vegetables and milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Тельонков Олександр Євгенович**, кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Тельонков Александр Евгеньевич**, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Telenkov Oleksandr**, department of recycling technologies of fruits, vegetables and milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Стуконоженко Тетяна Аналіївна**, кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Стуконоженко Татьяна Анатольевна**, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

**Stukonozhenko Tetyana**, department of recycling technologies of fruits, vegetables and milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349045-92; e-mail: ktrpom@ukr.net.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. В.М. Михайловим.  
Отримано 15.10.2016. ХДУХТ, Харків.*