

**Мряченко Наталія Вікторівна**, здобувач, кафедра технології харчування, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-55; e-mail: sorokolatnv@gmail.com.

**Мряченко Наталія Вікторівна**, соискатель, кафедра технологии питания, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-55; e-mail: sorokolatnv@gmail.com.

**Mriachenko Nataliia**, postgraduate student, Department of Food Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-55; e-mail: sorokolatnv@gmail.com.

**Юрченко Світлана Леонідівна**, канд. техн. наук, доц., кафедра технології харчування, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. E-mail: sluyrchenko@gmail.com.

**Юрченко Светлана Леонидовна**, канд. техн. наук, доц., кафедра технологии питания, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. E-mail: sluyrchenko@gmail.com.

**Iurchenko Svitlana**, candidates of technical sciences, associate professor, Department of Food Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. E-mail: sluyrchenko@gmail.com.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. Є.П. Пивоваров, канд. техн. наук, М.Б. Колеснікова, д-ром техн. наук, проф. О.В. Самохвалова. Отримано 15.10.2016. ХДУХТ, Харків.*

УДК 635.8.001.73

## **АКТИВАЦІЯ ВАЖКОРОЗЧИННИХ БЛОК-ХІТИНОВИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ ГРИБІВ ШАМПІНЬЙОНІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ НЕФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛІЗУ**

**Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Т.С. Маціпура,  
Т.В. Котюк, С.М. Лосєва**

*Розроблено нанотехнології дрібнодисперсних добавок із шампінйонів з унікальними характеристиками із застосуванням процесів кріомеханодеструкції та механоактивації. Вивчено активацію*

---

© Павлюк Р.Ю., Погарська В.В., Маціпура Т.С., Котюк Т.В., Лосєва С.М., 2016

*важкорозчинних білок-хитин-мінеральних нанокмплексів шампінйонів з використанням неферментативного каталізу. Установлено, що при цьому відбувається вивільнення білка з нанокмплексів (на 65...73% вище, ніж у вихідній сировині) та руйнування білка до вільних амінокислот на 65...70%.*

**Ключові слова:** шампінйони, орібнодисперсні добавки, неферментативний каталіз, білок-хитинові нанокмплекси, кріомеханодеструкція, механоактивація.

## **АКТИВАЦИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ БЕЛОК-ХИТИНОВЫХ НАНОКОМПЛЕКСОВ ГРИБОВ ШАМПИНЬОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА**

**Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарская, Т.С. Маципура,  
Т.В. Котюк, С.М. Лосева**

*Разработаны нанотехнологии мелкодисперсных добавок из шампиньонов с уникальными характеристиками с применением процессов криомеханодеструкции и механоактивации. Изучена активация труднорастворимых белок-хитин-минеральных нанокмплексов шампиньонов с использованием неферментативного катализа. Установлено, что при этом происходит извлечение белка из нанокмплексов (на 65...73% выше, чем в исходном сырье) и разрушение белка до свободных аминокислот на 65...70%.*

**Ключевые слова:** шампиньоны, мелкодисперсные добавки, неферментативный катализ, белок-хитиновые нанокмплесы, кріомеханодеструкція, механоактивація.

## **ACTIVATION OF HARDLY SOLUBLE PROTEIN-CHITIN NANOCOMPLEXES OF CHAMPIGNONS WITH THE USE OF NON-ENZYMATIC CATALYSIS**

**R. Pavlyuk, V. Pogarska, T. Matsipura, T. Kotyuk, S. Loseva**

*Nanotechnologies of fine-dispersed additives from mushrooms with unique characteristics with the use of processes of cryomechanodestruction are developed and scientifically substantiated. Activation of hardly soluble protein-chitin nanocomplexes of mushrooms with the use of non-enzymatic catalysis is studied. It is determined that in this case biologically active substances and biopolymers (proteins) are extracted from the bound condition in herbal raw materials into the free form.*

*The quality of frozen fine-dispersed additives obtained by the innovative technology in the form of nanostructured puree is studied and compared with raw materials by the content of biologically active substances.*

*Complex investigations show that the obtained frozen fine-dispersed puree has fundamentally new properties. It is found that destruction of protein-chitin-mineral complexes and mechanical destruction (mechanolysis) of proteins occur*

*during the fine-dispersed low-temperature grinding of mushrooms. It is found that the use of mechanoactivation during the cryogenic mechanical grinding of mushrooms to a fine-dispersed puree leads to cryodestruction and mechanolysis of proteins of mushrooms to their monomers – free amino acids (70...75%). It means that protein is transformed (modified) to nanostructured form, 2/3 of which consist of free amino acids. That is why they are much more soluble and digestible by the human body.*

*A new method of low-temperature inactivation of oxidative enzymes of mushrooms during the cryogenic "shock" freezing with the use of high and ultra-high speeds, which lead to inactivation of enzymes completely, is developed.*

*The result is development and approval of regulatory documentation for the product and its testing at Kharkiv enterprises in industrial conditions.*

**Keywords:** mushrooms, fine-dispersed additives, non-enzymatic catalysis, protein-chitin nanocomplexes, cryomechanodestruction, mechanoactivation.

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** В останнє десятиліття стан здоров'я населення характеризується негативними тенденціями: скорочується тривалість життя та знижується імунітет. Одним із основних чинників, що визначає здоров'я людини, є харчування. Сьогодні структура харчування населення України характеризується незбалансованістю та недостатністю споживання найбільш цінних в біологічному відношенні харчових продуктів, тобто спостерігається значна деформація харчових раціонів [1]. І, як наслідок, порушується харчовий статус, у харчуванні спостерігається дефіцит таких функціональних інгредієнтів, як вітаміни, фенольні сполуки, повноцінний білок, поліненасичені жирні кислоти, мінеральні речовини, харчові волокна та інші біологічно активні речовини (БАР), а надмірне споживання цукру, солі, холестерину, насичених жирних кислот зумовлює актуальність розробки нанотехнології дрібнодисперсного замороженого пюре з грибів шампінйонів та виготовлення оздоровчих продуктів із його використанням [2].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Гриби та продукти їх переробки користуються постійним попитом у споживачів усіх країн світу. Вони містять значну кількість білка та багаті на комплекс біологічно активних речовин, тому їх можна розглядати як сировину для оздоровчого харчування з високою харчовою та біологічною цінністю, вираженою терапевтичною дією, імуномодулюючими та протипухлинними властивостями [3].

Розроблені біотехнологічні методи вирощування грибів у регульованих умовах дозволили налагодити в Україні масове виробництво грибів у промислових масштабах незалежно від світлового дня та кліматичних умов. Тому обсяги вирощування та споживання їстівних грибів збільшуються з кожним роком, як у нашій

країні, так і за кордоном. Це пояснюється ще й тим, що в структурі раціону харчування людини зростає роль продуктів із природної рослинної сировини, зокрема культивованих їстівних базидіальних грибів, адже за своїм хімічним складом і кількістю білкових речовин гриби є цінним харчовим продуктом і певною мірою можуть замінювати рибу та м'ясо [4].

В Україні споживання грибів і грибною продукції в середньому становить 1,5 кг на душу населення в рік. Тоді як в Китаї цей показник становить 5 кг на рік, у Франції – 3,1 кг, у Великобританії – 2,7 кг, у США й Канаді – 2,2 кг на рік.

Слід зауважити, що в Україні, незважаючи на незначний обсяг споживання, ринок грибною продукції є одним із найрозвиненіших ринків харчових продуктів. Темпи вирощування грибною сировини характеризуються високою динамікою, що на сьогодні сформувало структуру їх збуту переважно у свіжому та консервованому вигляді [5]. Наповнювачі у формі пюре та заморожених дрібнодисперсних продуктів із них відсутні.

Слід зазначити, що одним із ефективних напрямів збільшення обсягу споживання шампінйонів є переробка їх у продукти масового споживання, а саме в паштети з грибів.

Паштети являють собою калорійний гомогенізований продукт. Ніжна консистенція досягається спеціальними способами обробки сировини та підбором інгредієнтів рецептури. Паштети, розфасовані в оптимально зручну упаковку, користуються великим попитом у населення й вважаються делікатесним продуктом.

Проаналізовано ринок і встановлено, що в Україні повністю відсутні паштети на основі грибною сировини, тоді як вони широко поширені в країнах Близького Сходу [6].

Особливістю грибів, як і лікарської рослинної сировини, є те, що вони мають здатність чинити виражену терапевтичну дію на організм людини. Відомо, що гриби мають імуномодулюючі та протипухлинні властивості. Крім того, у грибах міститься лецитин, який перешкоджає відкладенню шкідливого холестерину на стінках судин і захищає їх від атеросклерозу. Це пов'язано з особливостями їх хімічного складу. Вони відрізняються високим вмістом повноцінного білка (до 25%), незамінних амінокислот, низькомолекулярних фенольних сполук (до 2%), полісахаридів (до 5%), вітамінів, ненасичених ароматичних речовин та інших БАР [7].

Відомо, що істотним недоліком традиційних технологій переробки грибів є значні втрати БАР, ароматичних речовин, що призводить до погіршення якості кінцевого продукту. Також відомо, що під час переробки та споживання грибів наявні труднощі, пов'язані

з тим, що білки знаходяться у зв'язаній формі з хітином, глюканами та мінеральними солями, які перешкоджають гідролізу білка соляною кислотою та травним соком до окремих амінокислот, тобто погано засвоюються організмом людини [8; 9].

Роботи щодо переробки грибів ведуться достатньо широко [10]. Проте, на жаль, у науковій літературі практично немає систематизованих даних щодо технологічних прийомів переробки грибів, які дозволять зруйнувати важкорозчинний нанокмплекс білка з іншими біополімерами та перетворити його на легкозасвоювану форму.

На думку авторів, сьогодні одним із перспективних напрямів розвитку науки, техніки й технологій у міжнародній практиці є застосування перспективних методів подрібнення та заморожування, [11] що призводять до процесів механодеструкції, у тому числі кріодеструкції та механоактивації, які особливо виявляються за умови збільшення ступеня дисперсності подрібнених матеріалів, у результаті чого продукт набуває нових властивостей і нанорозмірної легкозасвоюваної форми [1].

Під час розробки нанотехнології дрібнодисперсного замороженого пюре з грибів шампінйонів (*Agaricus Bisporus*) запропоновано використовувати як інновації під час переробки різної рослинної сировини дрібнодисперсне подрібнення в комплексі з кріогенним заморожуванням і без нього, яке дозволило отримати дрібнодисперсні добавки у формі нанопюре, заморожених паст або пюре, нанопорошків високої якості та з властивостями, які неможливо отримати з використанням традиційних методів переробки.

У харчовій промисловості процеси, що відбуваються під час глибокої переробки різної рослинної та тваринної сировини з використанням дрібнодисперсного подрібнення, практично не вивчені, за винятком науково-дослідних робіт, які ведуться на базі науково-дослідної лабораторії «Інноваційні кріо- і нанотехнології рослинних добавок та оздоровчих продуктів» кафедри технологій переробки плодів, овочів і молока Харківського державного університету харчування та торгівлі.

Літературних даних щодо впливу кріогенного та дрібнодисперсного подрібнення на вміст БАП і біополімери (білок), нанокмплекси та наноасоціати біополімерів (білків, целюлози, хітину та ін.) під час отримання дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів практично немає. Сьогодні дрібнодисперсне (або тонкодисперсне) подрібнення (а це всього декілька мікрометрів і нанометрів) широко застосовується в хімічній, текстильній, металургійній, авіаційній, будівельній, фармакологічній та інших

промисловостях [12; 13]. Переважна більшість існуючих технологій консервування та переробки рослинної сировини та грибів присвячені вивченню впливу високих температур (стерилізації, пастеризації, теплового сушіння та ін.) [8].

Відомо, що одним із основних чинників під час переробки плодів, овочів і грибів, які впливають на ступінь зберігання вітамінів, антоціанів, каротиноїдів та інших БАР, у тому числі під час заморожування, є інактивація окиснювальних ферментів. Використання різних технологічних прийомів для інактивації ферментів (бланшування – ошпарювання гострою парою, короткочасне занурення у воду, варіння, обробка у вакуумі, витримання у розчинах кухонної солі, лимонної кислоти різної концентрації, електромагнітна та НВЧ – обробка, пастеризація, стерилізація та ін.) достатньо добре вивчено. Що стосується впливу низьких температур на активність ферментів під час заморожування, то тут багато питань, які мало вивчені та залишаються відкритими, а отримані дані мають суперечливий характер. На сьогодні встановлено, що після заморожування плодів і овочів спостерігається деяка активація окиснювальних ферментів (на 25...30% більше порівняно з вихідною сировиною), які за  $-20...-25^{\circ}\text{C}$  зупиняють свою дію, але після розморожування протягом однієї години ферментативна активність окиснювальних ферментів повністю відновлюється, що призводить до значних втрат БАР і клітинного соку. Ці закономірності були встановлені багатьма вченими – як зарубіжними, так і вітчизняними під час заморожування та розморожування плодів та овочів із використанням різних швидкостей заморожування, у тому числі «шокового» заморожування. Не до кінця виявлені механізми цих процесів [1].

У зв'язку із цим актуальним є виявлення таких технологічних прийомів, які дозволять зруйнувати білок і перетворити його на легкозасвоювану форму, тим самим поліпшити якість, засвоюваність і асортимент білкових продуктів і дозволять повністю інактивувати окиснювальні ферменти.

**Мета статті** – вивчення впливу глибокої переробки шампінйонів із використанням процесів кріомеханодеструкції та механоактивації на трансформацію зв'язаних амінокислот у вільну, розчинну форму, виявлення закономірностей впливу різних технологічних прийомів на активність окиснювальних ферментів під час отримання наноструктурованого пюре з грибів і збереження БАР вихідної сировини та надання кінцевому продукту нових споживчих властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити нанотехнологію отримання дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів із максимальним збереженням БАР у легкозасвоюваній формі та паштетів на їх основі;
- вивчити вплив різних технологічних прийомів на активність окиснювальних ферментів (пероксидази, поліфенолоксидази) під час розробки наноструктурованого пюре з грибів;
- виявити закономірності та механізм впливу неферментативного біокаталізу-механолізу на трансформацію зв'язаних і вільних амінокислот під час отримання наноструктурованого пюре з грибів;
- вивчити амінокислотний склад та амінокислотний скор білка грибів шампінйонів порівняно зі шкалою ФАО/ВООЗ;
- вивчити фізико-хімічні показники якості нових паштетів із використанням наноструктурованого пюре з грибів.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** У Харківському державному університеті харчування та торгівлі (м. Харків, Україна) розроблено інноваційну кріогенну технологію отримання дрібнодисперсного замороженого пюре з грибів шампінйонів, яка має принципово нові споживчі властивості, а саме відрізняється високим вмістом біологічно активних речовин у вільному стані (у 1,5...2,5 разу більше, ніж у свіжій сировині), тобто дозволяє вилучити приховані форми БАР у рослинній сировині та більш повно використати її біологічний потенціал. Від традиційної вона відрізняється використанням кріогенного «шокового» заморожування та високої швидкості заморожування до більш низьких температур, ніж ті, що прийняті в міжнародній практиці. Нова технологія дозволяє отримати пюреподібні добавки у вигляді дрібнодисперсного замороженого пюре з грибів шампінйонів із рекордним вмістом низькомолекулярних та інших БАР, а також більш повне вивільнення білків із складних наноконструкцій «білки–полісахариди–хітин–мінеральні речовини», тобто із зв'язаного стану з іншими біополімерами в рослинній клітині у вільний стан, чим і пояснюється погане засвоєння організмом людини складових білків шампінйонів.

Механізм збільшення вилучення низькомолекулярних БАР із клітин та переходу їх із зв'язаного з біополімерами стану у вільний пов'язаний з тим, що в разі заморожування та низькотемпературного подрібнення виникає кріодеструкція та механокрекінг, які призводять до руйнування водневих зв'язків та індукційної взаємодії між указаними речовинами та збільшення кількості БАР у вільному стані.

Технологія отримання замороженого дрібнодисперсного пюре з грибів включає такі головні операції: попередню паротермічну

обробку грибів, швидке заморожування в середовищі газоподібного азоту та низькотемпературне подрібнення, що супроводжується процесами механодеструкції та неферментативного біокаталізу.

Роботу виконано з використанням сучасного обладнання: для паротермічної обробки використовували пароконвекційну піч (Італія). Заморожування грибів проводили на криогенному заморожувачі. Установа призначена для заморожування як продуктів із твердою оболонкою, так і рідких, які знаходяться в спеціальній тарі. Установа оснащена програмним комп'ютерним забезпеченням, що дозволяє в автоматичному режимі знімати показники з датчиків і виводити в графічному вигляді на монітор. Подрібнення здійснювали на низькотемпературному подрібнювачі-активаторі – кутері (Франція) за температури  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Відомо, що одним із основних факторів під час переробки грибів, який впливає на ступінь зберігання вітамінів, ароматичних речовин та інших БАР, у тому числі під час заморожування, є інактивація окиснювальних ферментів [3].

Для інактивації ферментів використовували такі технологічні прийоми, як паротермічна обробка, заморожування, криогенне «шокове» заморожування та низькотемпературне подрібнення. Результати дослідження на активності поліфенолоксидази та пероксидази в грибах і в наноструктурованому пюре з них представлено в табл. 1.

Таблиця 1

**Вплив «шокового» заморожування, криодеструкції та механоактивації на активність окиснювальних ферментів за умов паротермічної обробки та низькотемпературного подрібнення шампінйонів і заморожування за різних температурних режимів**

Продукт	Ферменти			
	Пероксидаза		Поліфенолоксидаза	
	мл 0,01 н. І до СР	% до вихідної сировини	мл 0,01 н. І до СР	% до вихідної сировини
1	2	3	4	5
Свіжі гриби	694,1	100,0	154,4	100,0
Гриби після паротермічної обробки ( $\tau = 5$ хв)	798,2	115,0	193,4	125,3
Гриби після паротермічної обробки ( $\tau = 10$ хв)	176,2	31,4	78,6	50,9

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5
Нанопоре з термооброблених грибів ( $\tau = 20$ хв)	63,9	13,1	50,0	32,4
Нанопоре з термооброблених грибів ( $\tau = 30$ хв)	0	0	0	0
Гриби після заморожування до $-18^{\circ}\text{C}$	803,3	115,7	162,6	105,3
Пюре із грибів, що були заморожені до $-18^{\circ}\text{C}$ та подрібнені за $-10^{\circ}\text{C}$	1034,2	148,9	521,5	337,8
Гриби після «шокового» заморожування до $-35^{\circ}\text{C}$	0	0	0	0
Наноструктуроване заморожене дрібнодисперсне пюре	0	0	0	0

Показано, що після паротермічної обробки грибів у пароконвектоматі окиснювальні ферменти – пероксидаза та поліфенолоксидаза становлять: активація через 5 хв настає на 15 та 25%, через 10 хв відбувається інактивація на 69 та 49% відповідно, через 20 хв зберігається активність на 13 та 32%, а через 30 хв відбувається повна інактивація ферментів.

Відомо, що активація молекул ферментів може бути проведена шляхом збільшення їх кінетичної енергії, тобто шляхом збільшення швидкості їх руху за умов підвищення температури. Згідно з теорією видатного вченого-біохіміка А.І. Опаріна під час теплової обробки сировини за температури  $+35\dots+50^{\circ}\text{C}$  відбувається активація ферментів (тобто настає температурний оптимум дії ферментів). У зв'язку із цим можна припустити, що й за низькотемпературної деструкції, яка включає низькотемпературну складову, перемішування, дрібнодисперсне подрібнення та наявність дрібних кристалів льоду, які виконують роль активаторів ферментів грибів під час отримання із них наноструктурованого дрібнодисперсного пюре відбувається суттєва активація окиснювальних ферментів (їх активність збільшується у 2,5–4,5 разу відносно вихідної активності). Механізм цього процесу, очевидно, пов'язаний із тим, що під час криодеструкції клітин, відбувається також деструкція наноконструкцій біополімерів і БАР, самих біополімерів, частина ферментів вивільнюється із зв'язаного стану та переходить у вільний стан, відбувається активація активних центрів

ферментів мікрокристалами льоду, які, як відомо, під час подрібнення деякої сировини в ході отримання пюре є структуроутворювачами. У зв'язку із цим можна передбачити те, що в цьому випадку мікрокристали льоду рухаються як мікроножі, інтенсифікують процес кріодеструкції та активують активні центри ферментів. Таким чином, у разі повільних швидкостей заморожування грибів та їх подальшого низькотемпературного подрібнення необхідно вжити заходи з інактивації окиснювальних ферментів (наприклад, під час підготовки сировини до заморожування або під час кріодеструкції та ін.).

Також виявлено, що за високих і надвисоких швидкостей заморожування до температури  $-35...-40^{\circ}\text{C}$ , тобто за «шокового» заморожування із застосуванням газоподібного та рідкого азоту окиснювальні ферменти повністю інактивуються, що, очевидно, пов'язано із значною незворотною денатурацією та кріодеструкцією білкових глобул ферментів і повною інактивацією їх активних центрів (табл. 1).

У розроблених добавках у формі замороженого дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів визначено вміст білка та амінокислотний склад за вільними та зв'язаними амінокислотами (табл. 2). Установлено, що під час заморожування та низькотемпературного подрібнення грибів відбувається руйнування білок-хітинових комплексів і вивільнення білка з наноконструкцій (на 65...73% вище, ніж у вихідній сировині).

Так, показано, що загальна кількість білка у свіжих грибах шампінйонах становить 13,3 г у 100 г, з яких 10,14 г у 100 г – масова частка амінокислот у зв'язаному стані та 3,16 г у 100 г – масова частка амінокислот у вільному стані, а в наноструктурованому дрібнодисперсному пюре з грибів шампінйонів загальна кількість білка становить 27,12 г у 100 г, з яких 15,96 г у 100 г – масова частка амінокислот у зв'язаному стані та 11,16 г у 100 г – масова частка амінокислот у вільному стані – це пояснюється тим, що в ході кріогенного подрібнення руйнуються протеїн-хітинові комплекси, із яких додатково вивільняється 65,0...73,0% зв'язаних амінокислот. Також виявлено, що кількість окремих амінокислот збільшувалася в 1,3...3,2 рази відносно вихідних грибів.

Таблиця 2

**Вплив криогенного подрібнення на деструкцію білок-хітинового комплексу шампінйонів і механоліз білка до вільних амінокислот під час отримання наноструктурованого дрібнодисперсного пюре**

Аміно-кислота	Амінокислоти білків грибів шампінйонів (у зв'язаному стані)					Амінокислоти білків грибів шампінйонів (у вільному стані)			Трансформація амінокислот білків (у зв'язаному стані) у вільну форму, % до вихідної сировини
	Загальна кількість амінокислот у грибах, г у 100 г до СР	у свіжих грибах, г у 100 г до СР	наноструктуроване дрібнодисперсне пюре з грибів, г у 100 г до СР	додашкове вивільнення із зв'язаних амінокислот білків після криогенного подрібнення, % до вихідної сировини	збільшення вільних амінокислот до вихідної сировини, разів	у свіжих грибах, г у 100 г до СР	наноструктуроване дрібнодисперсне пюре з грибів, г у 100 г до СР	збільшення (до вихідної сировини) амінокислот у вільному стані після криогенного подрібнення, разів	
Аспарагінова к-та	1,36	1,14	1,61	140	1,4	0,22	0,76	3,5	47,2
Треонін	0,54	0,48	0,54	112	1,1	0,06	0,36	6,0	66,7
Серин	0,57	0,52	0,73	140	1,4	0,05	0,45	9,0	61,6
Глютамінова к-та	1,9	1,34	1,86	138	1,4	0,56	1,86	3,3	100,0
Пролін	0,75	0,42	0,58	138	1,4	0,33	0,68	2,1	117,2
Гліцин	0,61	0,57	0,74	130	1,3	0,04	0,25	6,3	33,8
Аланін	0,57	0,52	0,70	135	1,4	0,05	0,55	11,0	78,6
Цистеїн	0,12	0,06	0,08	133	1,3	0,06	0,09	1,5	112,5
Валін	0,59	0,54	0,68	125	1,3	0,05	0,51	10,2	75,0
Метіонін	0,39	0,32	0,96	300	3,0	0,07	0,66	9,4	68,8
Ізолейцин	0,53	0,47	0,80	170	1,7	0,06	0,86	14,3	107,5
Лейцин	0,99	0,72	1,33	185	1,9	0,27	0,87	3,2	65,4
Тирозин	0,57	0,48	0,62	129	1,3	0,09	0,24	2,7	38,7
Фенілаланін	0,46	0,42	0,71	169	1,7	0,04	0,38	9,5	53,5
Гістидин	0,76	0,33	1,04	315	3,2	0,43	0,74	1,7	71,2
Лізин	1,8	1,24	1,52	122	1,2	0,56	0,83	1,5	54,6
Аргінін	0,4	0,32	0,91	284	2,8	0,08	0,53	6,6	58,2
Триптофан	0,39	0,25	0,55	220	2,2	0,14	0,54	3,9	98,2
Сума	13,3	10,14	15,96	–	–	3,16	11,16	–	72,7
Середнє значення		–	–	171,4	1,7	–	–	5,9	–

Механізм цього процесу пов'язаний, на наш погляд, із тим, що білкові речовини в сировині (шампінйонах) перебувають у важкорозчинних і важкозасвоєваних організмом людини наноконкомплексах із хітином і полісахаридами, а також солями (найчастіше солями кремнію, кальцію, магнію та ін.). Кріогенне подрібнення руйнує ці наноконкомплекси, вивільняє білок із них і сприяє механодеструкції та механолізу білка до окремих амінокислот. Установлено, що під час кріогенного подрібнення відбувається дезагрегація й деструкція (неферментативний каталіз) важкорозчинних білок-хітин-мінеральних комплексів, механічне руйнування (механокрекінг) білків до вільних амінокислот (на 65,0...70,0%).

Відомо, що розмір молекули мономера протеїнів-амінокислот становить близько одного нанометра. Аналіз даних (табл. 2) показав, що кріомеханоактивація за рахунок кріомеханодеструкції приводить до значних змін структури білкової глобули й білок-хітинових комплексів, втрати природної первинної структури та їх формування в окремі вільні амінокислоти, збільшує розчинність у воді й забезпечує високу засвоєваність живими організмами.

Отримані дані щодо вмісту амінокислот у білку грибів шампінйонів були порівняні з гіпотетичним «ідеальним білком» (табл. 3). ФАО/ВООЗ запропонована стандартна амінокислотна шкала, з якою порівнюють склад білка досліджуваного продукту.

Розрахунок амінокислотного скору показав, що білок грибів шампінйонів за амінокислотним складом наближається до «ідеального білка», але є лімітованим за такими амінокислотами, як валін та ізолейцин. За такими амінокислотами, як триптофан, лізин, лейцин та сумарною кількістю метіоніну та цистину, фенілаланіну та тирозину білок грибів перевищує «ідеальний білок» в 1,5–3 рази (табл. 3).

На основі отриманих результатів досліджень було розроблено дві рецептури нових видів паштетів «Паштет грибний» та «Паштет грибний із шинкою», де як основну сировину використовували наноструктуроване дрібнодисперсне пюре з грибів шампінйонів у кількості 55...60% та додаткову сировину – моркву смажену, цибулю смажену, рослинну олію, сухе молоко, сіль, цукор, суміш спецій, фітоекстракти з натуральних прянощів (чорний перець, гвоздика) (суміш 1:1 з вмістом сухих речовин 3,5–3,8%), шинку та бульйон або воду за рецептурою.

Технологія виробництва нових паштетних консервів передбачає реалізацію таких технологічних процесів: підготовка сировини, бланшування (обсмажування), кутерування (з додаванням компонентів згідно з рецептурою), фасування, заочування банок, стерилізація, охолодження, етикетування, пакування та маркування упаковок та передавання на склад готової продукції.

Таблиця 3

**Амінокислотний склад грибів шампінйонів і величини амінокислотного скору порівняно зі шкалою ФАО/ВООЗ**

Амінокислота	Шкала ФАО/ВОЗ, мг у 1 г білка	Вміст АК мг в 100 г (білка 13,3%) до СР	Вміст АК, мг у 1 г білка	Скор, %
<b>Незамінні амінокислоти</b>				
Триптофан	10	390,0	29,4	294,0
Лізин	55	1800,0	135,3	246,0
Треонін	40	540,0	40,6	101,5
Валін	50	590,0	44,4	88,8
Метіонін + цистин	35	510,0	38,3	109,4
Ізолейцин	40	530,0	39,8	99,5
Лейцин	70	990,0	74,4	106,3
Фенілаланін + тирозин	60	1030	77,4	129,0
Усього незамінних амінокислот:	–	6380,0	479,6	–

Установлено, що за сенсорними показниками нові паштети мають приємний смак і запах, що зумовлене використанням наноструктурованого дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів і зазначених компонентів. Готовий продукт має рівномірний колір та еластичну, однорідну консистенцію, характерну для цього виду консервів.

Дослідження амінокислотного складу та фізико-хімічних показників розроблених паштетів із використанням наноструктурованого пюре з грибів представлені в табл. 4.

Таблиця 4

**Амінокислотний склад і фізико-хімічні показники якості паштетів «Грибний» та «Грибний із шинкою» з використанням наноструктурованого пюре з грибів**

Показник	Паштет «Грибний»	Паштет «Грибний із шинкою»
1	2	3
Масова частка сухих речовин, %	43,91	42,36
Масова частка білка, %	13,78	15,80
<b>Незамінні амінокислоти (мг у 100 г білка)</b>		
Треонін	630	675
Валін	833	893
Метіонін	1134	1215

Продовження табл. 4

1	2	3
Ізолейцин	1162	1245
Лейцин	1540	1650
Фенілаланін	763	817
Лізин	1645	1762
Триптофан	763	818
Масова частка жиру, %	11,2	12,8
Масова частка фенольних сполук (за хлорогеновою кислотою), мг в	685,2	716,0
Масова частка ароматичних речовин (за числом аромату) мл тіосульфату Na у 100 г	97,1	89,6
pH	6,2	6,1

Показано, що масова частка білка в нових паштетах знаходиться на рівні м'ясних паштетів, зокрема, у паштетах з використанням наноструктурованого дрібнодисперсного пюре з грибів становить 13...16% та за своїм амінокислотним складом є повноцінним.

Нові види паштетних консервів за рахунок використання наноструктурованого дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів характеризуються високими органолептичними показниками та є поживними та збалансованими за хімічним складом. Отримані фізико-хімічні показники паштетних консервів свідчать про високу якість продукту та відносно низьку калорійність.

**Висновки.** У результаті проведених досліджень:

1. Розроблено нанотехнологію отримання дрібнодисперсного пюре з грибів шампінйонів, яка від традиційної відрізняється використанням «шокового» заморожування з застосуванням рідкого та газоподібного азоту до кінцевої температури заморожування  $-35...-40^{\circ}\text{C}$  (традиційно продукти заморожують до температури  $-18^{\circ}\text{C}$ ) та низькотемпературного дрібнодисперсного подрібнення, яке супроводжується процесами механодеструкції та механоактивації, що дозволяє вивільнити БАР і перевести їх частину із зв'язаного стану з біополімерами у вільний стан, тим самим більш повно використати біологічний потенціал сировини. Наноструктуроване пюре з шампінйонів має розмір частинок у десятки разів менший, ніж розмір частинок традиційного пюре.

2. Виявлено, що за глибокого перероблення грибів після використання криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення відбувається повністю інактивація окиснювальних ферментів і під час розморожування продуктів ферменти не відновлюються.

3. Досліджено вплив кріогенного подрібнення на трансформацію зв'язаних амінокислот у вільні в замороженому дрібнодисперсному пюре з грибів шампінйонів. Установлено, що під час низькотемпературного подрібнення грибів шампінйонів відбувається вивільнення білка з комплексів (на 65...73% вище, ніж у вихідній сировині) та руйнування білка до окремих вільних амінокислот на 65...70%.

4. Проведено порівняння скору білка грибів шампінйонів порівняно зі шкалою ФАО/ВООЗ. Показано, що білок грибів шампінйонів наближається до «ідеального білка», але є лімітованим за такими амінокислотами, як валін та ізолейцин.

5. Вивчено фізико-хімічні показники якості нових паштетів із використанням наноструктурованого пюре з грибів. Отримані паштети характеризуються високим вмістом білка, незамінних амінокислот та інших БАР. Нові паштети на основі дрібнодисперсного пюре з грибів мають приємний оригінальний смак і аромат, мають стабільну гомогенну структуру та значний вміст БАР.

#### Список джерел інформації / References

1. Павлюк Р. Ю. Кріо- і механохімія в пищевих технологіях : монографія / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарская, В. А. Павлюк, Л. А. Радченко, О. А. Юрьєва, Н. Ф. Максимова ; Харьк. гос. ун-т питания и торговли ; Харьк. торг.-эконом. ин-т Киевск. нац. торг.-экон. 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*: [Кріо- і механохімія в пishhevyyh tehnologiyah], 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. Погарская В.В. Активация гидрофильных свойств каротиноидов растительного сырья: монография / В. В. Погарська, Р. Ю. Павлюк, А. И. Черевко, В. А. Павлюк, Н. Ф. Максимова. – Х. : Фінарт, 2013. – 345 с.

Pogarskaya, V., Pavlyuk, R., Cherevko, A., Pavlyuk, V., Maksimova, N. (2013), *[Aktyvatsiya hydrofyl'nykh svoystv karotynoydov rastytelnogo siriya]*: Finart, Kharkiv, 345 p.

3. FAO/WHO. Меры политики по обеспечению продовольственной безопасности в регионе: проблемы и перспективы – продовольственный прогноз до 2050 года // Двадцать восьмая региональная конференция ФАО для Европы. – Баку, 2012. – 25 с.

FAO/WHO (2012), “Policy measures to ensure food security in the region: problems and prospects – Food Forecast to 2050” [“Mery politiki po obespecheniju prodovol'stvennoj bezopasnosti v regione: problemy i perspektivy – prodovol'stvennyj prognoz do 2050 goda”], *Twenty-eighth FAO Regional Conference for Europe*, Baku, 25 p.

4. Тутельян В. А. Питание и здоровье / В. А. Тутельян // Пищевая промышленность. – 2004. – № 5. – С. 6–7.

Tutelian, V. (2004), “Nutrition and health” [“Pitanie i zdorov'e”], *Food industry*, No. 5, pp. 6-7.

5. Ященко О. В. Харчова та біологічна роль їстівних та лікарських грибів в харчуванні населення / О. В. Ященко // Гігієна населених місць. – 2012. – № 59. – С. 234–240.

Yatsenko, O. (2012), “Food and biological role of edible and medicinal mushrooms in the nutrition of the population” [“Harchova ta biologichna rol' їstivnyh ta likars'kyh grybiv v harchuvanni naseleńnja”], No. 59, pp. 234-240.

6. Канцеляренко А. М. Актуальність переробки культивованих грибів у готову харчову продукцію. Ч. 1 / А. М. Канцеляренко, К. В. Зубченко // Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв готельного, ресторанного господарств і торгівлі : тези доп. всеукр. наук.-практ. конф. – Х. : ХДУХТ, 2012. – С. 12.

Kantselyarenko, A., Zubchenko, K. (2012), “Topicality processing of cultivated mushrooms in finished food products” [Aktual'nist' pererobky kul'tyrovanyh grybiv u gotovu harchovu produkciju], *Aktual'ni problemy rozvytku harchovyh vyrobnyctv gotel'nogo, restorannogo gospodarstv i torgivli*, KhDUKht, Kharkov, 12 p.

7. Павлюк Р. Ю. Вивчення якості грибів шампінйонів при низькотемпературному подрібненні / Р. Ю. Павлюк, Т. С. Маціпура // Актуальні проблеми розвитку харчових виробництв готельного, ресторанного господарств і торгівлі: тези доп. всеукр. наук.-практ. конф.– Харків : ХДУХТ, 2012. – Ч. 1. – С. 151.

Pavljuk, R., Matsipura, T. (2012), “Study quality mushrooms at low temperature grinding” [“Vyvchennja jakosti grybiv shampin'joniv pry nyz'kotemperaturnomu podribnenni”], *Aktual'ni problemy rozvytku harchovyh vyrobnyctv gotel'nogo, restorannogo gospodarstv i torgivli*, KhDUKht, Kharkiv, 151 p.

8. Антонова И. А. Некоторые технологические решения сохранения БАВ в консервированной грибной продукции / И. А. Антонова, Е. А. Юшина, Е. А. Варламова // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения. – 2014. – № 10. – С. 64–67.

Antonova, I., Jushina, E., Varlamova, E. (2014), “Some technological solutions saving BAS in canned mushrooms” [“Nekotorye tehnologicheskie reshenija sohraneniya BAV v konservirovannoj griboj produkcii”], *Sovremennaja nauka : aktual'nye problemy i puti ih reshenija*, No. 10, pp. 64-67.

9. Jaworska, G., Bernas, E., Mickowska, B. (2011), Effect of production process on the amino acid content of frozen and canned *Pleurotus ostreatus* mushroom, *Food Chemistry*, No. 125 (3), pp. 936-943.

10. Bernas, E., Jaworska, G. (2010), Comparison of amino acid content in frozen *P. Ostreatus* and *A. Bisporus* mushrooms. *Acta scientiarum polonorum. Technologia alimentaria*, No.9 (3), pp. 295-303.

11. Boldyrev, V. (2004), Mechanochemical modification and synthesis of drugs, *Journal of Materials Science*, № 39 (16-17), pp. 5117-5120.

12. Balaz, P., Balaz, M., Bujnakova, Z. (2014), Mechanochemistry in technology: from minerals to nanomaterials and drugs, *Chemical Engineering and Technology*, No. 37 (5), pp. 747-756.

13. Balaz, P. (2010), Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, *Woodhead Publishing Limited*, 400 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, Адресс: 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, Kharkov 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. Адресс: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Pogarska Viktoriya**, doctor of technical sciences, professor, laureate of the State Prize of Ukraine, department of recycling technologies of fruits, vegetables and milk, Kharkov State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-922; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Мащипура Тетяна Сергїївна**, ст. викл. 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.

**Мащипура Татьяна Сергеевна**, ст. преп. кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адресс: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Matsipura Tatyana**, senior lecturer department of recycling technologies of fruits, vegetables and milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 6105. Tel.: (057)349-45-922; e-mail: ktrppom@ukr.net.

**Котюк Тетяна Валеріївна**, асп. 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: ktprom@ukr.net.

**Котюк Татьяна Валериевна**, асп. кафедра технологій переробки плодів, овочей і молока, Харьковський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktprom@ukr.net.

**Kotuyk Tatyana**, graduate student, 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: ktprom@ukr.net.

**Лосева Світлана Михайлівна**, доц. 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: ktprom@ukr.net.

**Лосева Светлана Михайловна**, доц. кафедра технологій переробки плодів, овочей і молока, Харьковський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktprom@ukr.net.

**Loseva Svitlana**, assistant professor 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: ktprom@ukr.net.

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

УДК 621.59: 613.229:547.455.65

## **ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ МЕХАНОХІМІЇ ПІД ЧАС РОЗРОБКИ КРІОГЕННОЇ ТЕХНОЛОГІЇ НАНОПОРОШКІВ ІЗ ТОПНАМБУРА З ПРЕБІОТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

**Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, К.С. Балабай, В.А. Павлюк**

*Вивчено процеси механохімії під час розробки кріогенної технології отримання добавок у формі нанопорошків із топінамбура, яка заснована на глибокій переробці рослинної сировини і включає кріогенне «шокове» заморожування, кріомеханодеструкцію і сушіння. Показано, що комплексна дія вказаних технологічних процесів призводить до більш повного екстрагування із сировини біологічно активних речовин та руйнування біополімерів до мономерів.*

---

© Павлюк Р.Ю., Погарська В.В., Балабай К.С., Павлюк В.А., 2016