

Zaparenko Ganna, Ph.D. student, Department of bread production technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska Str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-39.

Борисова Аліна Олексіївна, доц., кафедра іноземних мов, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-69.

Борисова Алина Алексеевна, доц., кафедра иностранных языков, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-69.

Borysova Alina, Associate Professor, Department of foreign languages, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska Str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-69.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. В.М. Михайловим.
Отримано 15.03.2015. ХДУХТ, Харків.*

УДК 635.8.001.73

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ КРІОМЕХАНОХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ І НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ ГРИБІВ ШАМПІНЬЙОНІВ ПІД ЧАС ЇХ КРІООБРОБКИ З ВИКОРИСТАННЯМ РІДКОГО АЗОТУ

Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Т.С. Маціпура, В.В. Кись

Досліджено процеси кріомеханохімії високомолекулярних і низькомолекулярних наноконкомплексів грибів шампінйонів під час їх кріообробки з використанням рідкого азоту. Показано, що отримане заморожене дрібнодисперсне пюре з грибів має принципово нові властивості, відрізняється більшим (у 1,5...2,5 разу), ніж у свіжих грибах, вмістом низькомолекулярних БАР у вільному стані. Нова технологія дозволяє вилучити приховані в рослинній сировині форми БАР і біополімерів (білків) і більш повно використати її біологічний потенціал. Показано також, що в ході кріогенного подрібнення руйнуються протейн-літинові комплекси, із яких додатково вивільняється 65,0...73,0% зв'язаних амінокислот.

Ключові слова: *гриби шампінйони, кріодеструкція, наноструктуроване пюре, вільні амінокислоти, легкосазв'язана форма, механоактивність.*

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИОМЕХАНОХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОКОМПЛЕКСОВ ГРИБОВ ШАМПИНЬОНОВ ПРИ ИХ КРИООБРАБОТКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОГО АЗОТА

Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарская, Т.С. Маципура, В.В. Кысь

Исследованы процессы криомеханохимии высокомолекулярных и низкомолекулярных наноконплексов грибов шампиньонов при их криообработке с использованием жидкого азота. Показано, что полученное замороженное мелкодисперсное пюре из грибов имеет принципиально новые свойства, отличается большим (в 1,5...2,5 раза), чем в свежих грибах, содержанием низкомолекулярных БАВ в свободном состоянии. Новая технология позволяет исключить скрытые в растительном сырье формы БАВ и биополимеров (белков) и более полно использовать ее биологический потенциал. Показано также, что в ходе криогенного измельчения разрушаются протейн-хитиновые комплексы, из которых дополнительно высвобождается 65,0...73,0% связанных аминокислот.

Ключевые слова: шампиньоны, криодеструкция, наноструктурированное пюре, свободные аминокислоты, легкоусвояемая форма, механоактивация.

STUDYING THE PROCESSES OF CRYOGENIC MECHANICAL CHEMISTRY OF HIGH- AND LOW-MOLECULAR NANOCOMPLEXES IN CHAMPIGNONS DURING THEIR CRYO PROCESSING WITH THE USE OF LIQUID NITROGEN

R. Pavlyuk, V. Pogarskaya, T. Matsipura, V. Kys

Nanotechnology of fine-dispersed additives based on champignons with unique characteristics with the use of mechanical destruction and mechanical activation processes is scientifically substantiated and elaborated. Comprehensive researches show that the received frozen fine-dispersed puree possesses substantially new properties. It is found that destruction of protein-chitin-mineral complexes and mechanical destruction (mechanolysis) of proteins take place during the fine-dispersed low-temperature grinding of champignons. It is revealed that the use of mechanical activation during cryogenic mechanical grinding of mushrooms into a fine-dispersed puree leads to cryogenic destruction and mechanolysis of champignon's proteins to its monomers – free amino acids on 70...75%. It means that protein is transformed (modified) into nanostructured form, 2/3 of which are free amino acids and much more soluble and absorbed by the human body.

Keywords: champignons, cryodestruction, nanostructured puree, free amino acids, easily digestible form, mechanical activation.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Однією з важливих проблем у харчуванні людини є дефіцит повноцінного білка, практично всіх вітамінів, а також інших біологічно активних речовин. Нестача цих нутрієнтів може стати чинником ризику виникнення так званих аліментарних захворювань. За статистичними даними, в Україні потреба населення в білках задовольняється лише на 50%. Важливим джерелом повноцінного білка, який не поступається за поживністю тваринному, є гриби шампінйони. Проте відомо, що під час переробки та споживання грибів виникають труднощі, пов'язані з тим, що білки перебувають у зв'язаній формі з хітином, глюканами й мінеральними солями, які перешкоджають гідролізу білка соляною кислотою та травним соком до окремих амінокислот, тобто погано засвоюється організмом людини [1]. У зв'язку із цим на кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока в ХДУХТ виконується робота з пошуку технологічних прийомів, які б дозволили отримати білкові продукти високої якості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що сьогодні одним із перспективних напрямів розвитку науки, техніки й технологій у міжнародній практиці є застосування перспективних методів подрібнення, що призводять до процесів механодеструкції, у тому числі кріодеструкції та механоактивації, які особливо проявляються за умови збільшення ступеня дисперсності подрібнених матеріалів, у результаті чого продукт набуває нових властивостей і нанорозмірної легкозасвоюваної форми. Сьогодні дрібнодисперсне (або тонкодисперсне) подрібнення (а це всього декілька мікрометрів) широко застосовується в хімічній, текстильній, металургійній, авіаційній, будівельній та інших промисловостях. У харчовій промисловості процеси, що відбуваються під час переробки різної рослинної та молочної сировини практично не вивчені, за винятком науково-дослідних робіт, які ведуться на кафедрі в рамках наукових шкіл проф. Павлюк Р.Ю. та проф. Погарської В.В.

На кафедрі запропоновано використовувати як інновації під час переробки різної рослинної сировини дрібнодисперсне подрібнення в комплексі із заморожуванням і без нього, яке дозволило отримати дрібнодисперсні добавки у формі пюре, заморожених паст або пюре, порошків високої якості та з властивостями, які неможливо отримати з використанням традиційних методів переробки.

Метою статті є наукове обґрунтування та вивчення процесів кріомеханохімії високомолекулярних і низькомолекулярних наноконкомплексів грибів шампінйонів під час їх кріообробки з використанням рідкого азоту та процесів механодеструкції та

механоактивації, які б дозволили повністю зберегти БАР вихідної сировини та надати кінцевому продукту нових споживчих властивостей.

Виклад основного матеріалу дослідження. У ХДУХТ на кафедрі технологій переробки плодів, овочів і молока розроблена технологія замороженого дрібнодисперсного наноструктурованого пюре з шампінйонів, отриманого за допомогою криогенного «шокового» заморожування з використанням рідкого та газоподібного азоту, яка відрізняється від традиційних використанням криодеструкції й механоактивації до розміру частинок продукту близько декількох мікрометрів, механодеструкцією нанокомплексів БАР-біополімерів, їх трансформацією в низькомолекулярні речовини – амінокислоти, які знаходяться у вільному стані, з розміром молекул близько нанометра. Отримане заморожене наноструктуроване пюре має принципово нові властивості, відрізняється більшим у 1,5...2,5 разу, ніж у свіжих грибах, вмістом низькомолекулярних БАР у вільному стані, а також більш повним вивільненням білків із складних нанокомплексів «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.

Дослідження проводились на базі науково-дослідної лабораторії «Інноваційні крио- і нанотехнології рослинних добавок та оздоровчих продуктів» кафедри технологій переробки плодів, овочів і молока ХДУХТ. Заморожування грибів шампінйонів проводили на криогенно-програмному заморожувачі «КПЗ», який розроблено й виготовлено разом із фахівцями Харківського національного аерокосмічного університету «ХАІ» та кафедри технологій переробки плодів, овочів і молока ХДУХТ. Подрібнення замороженої сировини здійснювали на низькотемпературному подрібнювачі за температури -10°C . У праці визначено оптимальні режими заморожування та низькотемпературної обробки, що дозволяють інактивувати окисні ферменти й збільшити вміст БАР у пюре порівняно з вихідною сировиною. Характеристику БАР у замороженому дрібнодисперсному пюре з шампінйонів порівняно зі свіжою сировиною наведено в табл. 1.

Таблиця 1

**Порівняльна характеристика вмісту БАР у свіжих
грибах шампінйонах та в наноструктурованому пюре з них**

Продукт	Масова частка					
	фенольних речовин (за рутином)		ароматичних речовин (за числом аромату)		L-аскорбінової к-ти	
	мг у 100г	% до вихідної сировини	мл Na ₂ S ₂ O ₃ в 100 г	% до вихідної сировини	мг у 100 г	% до вихідної сировини
Шампінйони свіжі	653,6	100	58,8	100	34,9	100
Наноструктуроване пюре з шампінйонів	1117,0	170,9	149,4	254	52,7	151

Показано, що в умовах «шокового» заморожування та низькотемпературного подрібнення сировини, які супроводжуються процесами криодеструкції та механоактивації, відбувається більш повне вилучення БАР із зв'язаного з біополімерами стану у вільний. Збільшення становить залежно від виду БАР від 1,5 до 2,5 разу відносно вихідної свіжої сировини. Крім того, отримане за інноваційною технологією наноструктуроване пюре має принципово нові споживні властивості й високий вміст БАР.

Механізм збільшення вилучення низькомолекулярних БАР із клітин і переходу їх зі зв'язаного з біополімерами стану у вільний пов'язаний із тим, що під час швидкого заморожування й низькотемпературного подрібнення всередині клітин утворюються дрібні кристали льоду, які руйнують міжмолекулярні водневі зв'язки між низькомолекулярними БАР і біополімерами, отже, кількість БАР у вільному стані збільшується [2].

На основі отриманих даних розроблено технологію нового замороженого дрібнодисперсного пюре з шампінйонів, яке за якістю та вмістом БАР значно перевищує вихідну сировину (рис. 1). Нове наноструктуроване пюре може бути використане як наповнювач під час виготовленні різних продуктів харчування (паштетів, сирних виробів, начинок для кондитерських виробів, холодних закусок та ін.).

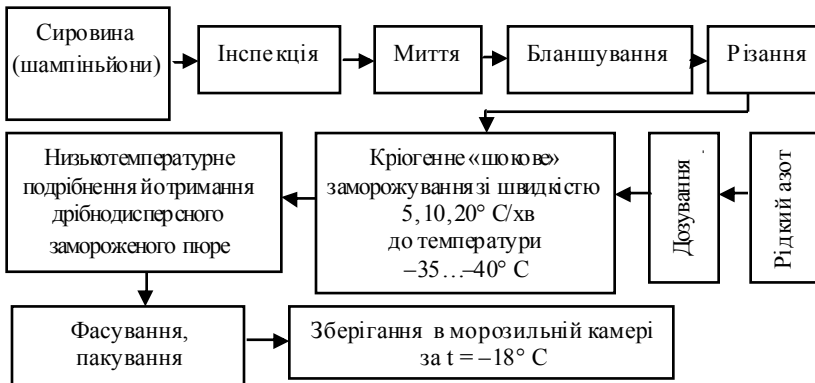


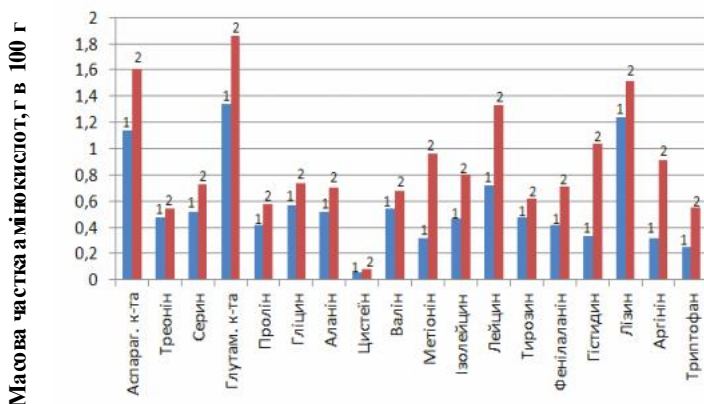
Рис. 1. Технологічна схема виробництва наноструктурованого замороженого поре з грибів шампінйонів із використанням кріогенного заморожування та низькотемпературного подрібнення

Отримано заморожене дрібнодисперсне поре з шампінйонів з високим вмістом БАР. При цьому встановлено, що в ході дрібнодисперсного низькотемпературного подрібнення шампінйонів відбувається деструкція білокхітинмінеральних комплексів, механічне руйнування (механоліз) білків, частина білка трансформується в легкорозчинну форму – у вільні амінокислоти, які легко засвоюються організмом людини (рис. 2).

Відомо, що розмір молекули мономера протеїнів амінокислот становить близько одного нанометра. Таким чином, кріомеханоактивація за рахунок кріомеханодеструкції приводить до значних змін структури білкової глобули й білокхітинових комплексів, втрати їх нативної конформації та їх формування в окремі вільні амінокислоти, збільшує розчинність у воді й забезпечує високу засвоюваність живими організмами [3]. Показано також, що в ході кріогенного подрібнення руйнуються протеїн-хітинові комплекси, із яких додатково вивільняється 65,0...73,0% зв'язаних амінокислот. Так, наприклад, у вихідних грибах масова частка зв'язаних амінокислот становить 10,14%, а після кріогенного подрібнення – 15,96%. Також виявлено, що кількість окремих амінокислот збільшувалась у 1,3...3,2 рази відносно вихідних грибів. Механізм цього процесу пов'язаний, на наш погляд, із тим, що білкові речовини в сировині (шампінйонах) перебувають у важкорозчинних і важкозасвоюваних організмом людини комплексах із хітином і полісахаридами, а також солями (найчастіше солями кремнію, кальцію, магнію та ін.). Кріогенне подрібнення руйнує ці комплекси, вивільняє білок із них і сприяє їх

активації та механолізу білка до окремих амінокислот. Уперше встановлено, що під час криогенного подрібнення відбувається дезагрегація й деструкція важкорозчинних білокотин мінеральних комплексів, механічне руйнування білків до вільних амінокислот [3].

Зв'язані амінокислоти



Вільні амінокислоти

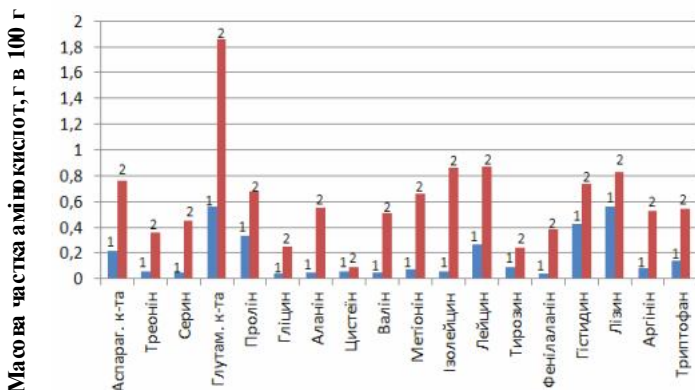


Рис. 2. Вплив подрібнення на трансформацію зв'язаних амінокислот у вільні під час заморожування та криоподрібнення грибів шампінйонів, де 1 – гриби шампінйони; 2 – дрібнодисперсне поре з шампінйонів після подрібнення

Уперше виявлено, що використання механоактивації під час криогенного механічного подрібнення шампінйонів у дрібнодисперсне пюре приводить до криодеструкції й механолізу білків грибів до їх мономерів – вільних амінокислот на 65...73%, тобто білок трансформується (модифікується) у наноструктуровану форму, яка на 2/3 складається з вільних амінокислот і значно краще розчиняється й засвоюється організмом людини.

Вміст вільних амінокислот збільшується в 1,5...10 разів відносно вихідної сировини, тобто частина зв'язаних амінокислот трансформується у вільні амінокислоти, які легко засвоюються організмом людини. Крім того, механізм цього процесу пов'язаний із тим, що під час криогенного механічного подрібнення виникають критичні енергетичні напруги, які спричинюють механокрекінг, деструкцію й механоліз білокхітинового комплексу, що призводить до руйнування останніх і більш повного вилучення білка з комплексів із хітином, його механолізу за місцем пептидних, водневих зв'язків у комплексах та ін. Відбувається руйнування макромолекул білків і зменшення їх молекулярної маси.

Висновки. На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень науково обґрунтовано та розроблено інноваційну криогенну технологію отримання наноструктурованого пюре з шампінйонів, яке за хімічним складом, а саме за вмістом низькомолекулярних БАР, перевищує вихідну сировину (свіжі шампінйони) в 1,5...2,5 разу. Наноструктуроване пюре з шампінйонів має розмір частинок у десятки разів менше, ніж розмір частинок традиційного пюре. Крім того, воно має принципово нові споживні властивості порівняно зі свіжою сировиною. Установлено, що під час криогенного подрібнення грибів відбувається руйнування білокхітинових комплексів, вивільнення білка з комплексів (на 70...75% вище, ніж у вихідній сировині). Кінцевим результатом роботи є розроблена й затверджена нормативна документація на виріб «Пюре з овочів і грибів заморожені дрібнодисперсні» (ТУ У 10.3-01566330-283:2013), а також проведена апробація в промислових умовах на підприємствах м. Харкова (НПФ «КРІАС ПЛЮС», НПФ «ФІПАР»).

Список джерел інформації / References

1. Товароведение и инновационные технологии переработки лекарственно-технического растительного сырья : учебное пособие / Р. Ю. Павлюк, В. В. Погарская, В. В. Яницкий, В. А. Павлюк, Л. М. Соколова, Н. В. Коробец, Н. Ф. Максимова. – Харьков: ХГУПТ, 2013. – 429 с.

Pavlyuk, R.Yu., Pogarskaya, V.V., Yunizkii, V.V., Pavluk, V.A., Sokolova, L.M., Corobets, N.V., Maccimova, N.F. (2013), *Merchandizing and innovative*

technologies of processing of medicinal vegetable raw materials [Tovarovedenie i innovatsionniy tekhnologii pererabotki lekarstvenno-tekhnicheskogo rastitelnogo siria], HGUPT, Kharkov, 429 p.

2. Павлюк Р. Ю. Разработка технологии консервированных витаминных фитодобавок и их использование в продуктах питания профилактического действия : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.13 / Павлюк Раиса Юрьевна. – Одесса, 1996. – 446 с.

Pavlyuk, R.Yu. (2013), *Development of technology of tinned vitamin phytoadditives and their use in food of preventive action: dissertation [Razrabotka tekhnologii konservirovannix vitaminnix fitodobavok i ix ispolzovanie v produktax profilakticheskogo deistvia: dis. ... drs. tehn. nauk]*, ONAPT, Odessa, 446 p.

3. Погарська В. В. Наукове обґрунтування технології каротиноїдних і хлорофілмісних дрібнодисперсних рослинних добавок : дис. ... д-ра техн. наук / Погарська Вікторія Вадимівна. – Одеса, 2012. – 472 с.

Pogarskaya, V. (2012), *The scientific substantiation of technology carotenoid and chlorophyll-containing fine-dispersed herbal supplements : dissertation [Nauchnoe obosnovanie tekhnologij karotinoidnyh i hlorofillsoderzhashhih melkodispersnyh rastitel'nyh dobavok: diss. ... drs. tehn. nauk]*, ONAPT, Odessa, 472 p.

Павлюк Раїса Юрївна, 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. Ключківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Павлюк Раиса 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. Ключковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

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: ktrpom@mail.ru.

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. Ключківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057)3494-5-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Погарская Виктория Вадимовна, д-р техн. наук, проф., лауреат Государственной премии Украины, кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и

торговлі. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Pogarskaya 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)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Маціпура Тетяна Сергіївна, 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@mail.ru.

Маціпура Татяна Сергеевна, кафедра технологій переробки плодів, овочей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Matsipura Tetyana, 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: ktrpom@mail.ru.

Кись Валерія Валеріївна, 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@mail.ru.

Кысь Валерия Валериевна, кафедра технологій переробки плодів, овочей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

Kys Valeria, Department of Recycling Technologies of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkov State University of Food Technology and Trader. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-92; e-mail: ktrpom@mail.ru.

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. В.М. Михайловим.
Отримано 15.03.2015. ХДУХТ, Харків.*