

THE EFFECT OF MECHANOLYSIS ON ACTIVATION OF HARDLY SOLUBLE NANOCOMPLEXES OF HETEROPOLYSACCHARIDES DURING THE DEVELOPMENT OF NANOTECHNOLOGIES OF HERBAL ADDITIVES

R. Pavlyuk, V. Pogarskaya, K. Balabai, O. Pogarskiy, T. Stukonozenko, J. Kakadiy

Kharkiv State University of Food Technology and Trade

Key words:

*Non-enzymatic catalysis
Nanocomplexes of
heteropolysaccharides
Nanotechnologies
Fruits
Vegetables*

Article history:

Received 16.09.2017
Received in revised form
03.10.2017
Accepted 21.10.2017

Corresponding author:

R. Pavlyuk
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The purpose of the work is to study the influence of the complex action of cryogenic freezing or steam-thermal treatment and non-enzymatic catalysis-mechanolysis during the fine-dispersed grinding on the activation of inactive (hidden) forms of hardly soluble nanocomplexes of heteropolysaccharides with biopolymers and their transformation into the soluble nanoform during the processing of fruits, berries and vegetables; to develop nanotechnology of additives in the form of puree and powders. It is determined that activation and more complete extraction (3.6...4.8 times more) of pectins from the bound (hidden) form into a free condition of frozen (or heat-treated) fruits and vegetables occur due to the mentioned processes. It is shown that a considerable part of pectins is in the soluble form (as much as 70%) in nanoadditives. It is revealed that the mechanism of these processes is connected with mechanocracking, mechanical and cryogenic destruction. The quality of fruit and vegetable nanopuree exceeds the world-known analogues and start raw materials by the content of biologically active substances. Nanotechnologies of puree and technical specifications (the projects) for the manufacture and products for healthy nutrition based on fruit and vegetable nanoadditives, in particular for confectionary, extruded products and nano-beverages are developed.

DOI: 10.24263/2225-2924-2017-23-5-2-21

ВПЛИВ МЕХАНОЛІЗУ НА АКТИВАЦІЮ ВАЖКОРОЗЧИННИХ НАНОКОМПЛЕКСІВ ГЕТЕРОПОЛІСАХАРИДІВ ПРИ РОЗРОБЦІ НАНОТЕХНОЛОГІЙ РОСЛИННИХ ДОБАВОК

Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, К.С. Балабай, О.С. Погарський, Т.А. Стуконоженко, Ю.П. Какадій

Харківський державний університет харчування та торгівлі

У статті вивчено вплив комплексної дії процесів криогенного заморожування або паротермічної обробки та неферментативного каталізу — механолізу

при дрібнодисперсному подрібненні на активацію неактивних прихованих форм важкорозчинних наноконкомплексів гетерополісахаридів із біополімерами та їх трансформації в розчинну наноформу під час переробки фруктів, ягід та овочів і розробка нанотехнології добавок у формі пюре й порошків. Встановлено, що відбувається активація та більш повне вилучення пектинових речовин із зв'язаної прихованої форми у вільний стан (у 3,6...4,8 рази більше) заморожених (або термооброблених) плодів та овочів. Показано, що значна частина пектинових речовин у нанодобавках знаходиться в розчинній формі (до 70%). Розкрито механізм даних процесів, який зв'язаний з механокрекінгом, механо- та кріодеструкцією. Якість нанопюре з плодів та овочів за вмістом біологічно активних речовин перевищує відомі світові аналоги та свіжу сировину. Розроблені нанотехнології пюре і ТУ (проекти) на їх виробництво й продукти для здорового харчування на основі плодоовочевих нанодобавок, зокрема начинок для кондитерських виробів та екструдованих продуктів і нанопаїв.

Ключові слова: *неферментативний каталіз, наноконкомплекси гетерополісахаридів, нанотехнології, плоди, овочі.*

Постановка проблеми. Дослідження присвячене розробці нового способу глибокої переробки фруктів, ягід та овочів, заснованого на використанні комплексної дії неферментативного каталізу-механолізу при дрібнодисперсному подрібненні термообробленої або замороженої пектинвмісної рослинної сировини, який дає змогу більш повно вилучити з неї важкозасвоювані речовини — пребіотики (пектин, целюлозу, інулін та ін.) й трансформувати їх у легкозасвоювану форму.

На сьогодні глобальною проблемою в міжнародній практиці є дефіцит у раціонах харчування вітамінів, каротину, мінеральних речовин, білків і пребіотиків — неперетравлюваних компонентів їжі, зокрема, пектинових речовин, целюлози, інуліну та ін. [1—3; 9; 11]. Потреба в них у населення України та інших країнах світу задовольняється всього на 50%. Спостерігається також незбалансованість у раціонах 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 тощо). Крім того, на всій Землі спостерігається погіршення екологічної ситуації та зниження імунітету 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 наукових працях. Особливо актуальним і перспективним є використання традиційних фруктів, ягід та овочів. Відомо, що вони користуються популярністю у населення багатьох країн світу, в тому числі й України, і виділяються серед іншої рослинної сировини високим вмістом біофлавоноїдів, таких як кверцетин, рутин, урсолова кислота та ін., які мають

імуномодулюючу, антиоксидантну, протипухлинну, детоксикуючу дію і значно підвищують захисні сили організму. Крім того, вони відрізняються високим вмістом пектинових речовин, целюлози, які є пребіотиками і сприяють розвитку здорової мікрофлори кишечника та мають детоксикуючі властивості, тобто допомагають очищенню організму людини від шлаків і 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 пектинових речовин (як біофлавоноїдів, так і вітамінів, каротиноїдів та інших речовин) знаходиться в них у неактивній прихованій, зв'язаній формі в наноконкомплексах і наносоціатах 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 гідроколоїдних 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 близько 1 млн тонн на рік [6—8]. На сьогодні в Україні відсутнє вітчизняне виробництво пектину та високоякісних натуральних добавок у формі порошків, пюре та паст із плодово-овочевої пектинвмісної сировини, які одночасно є пребіотиками і носіями БАР [1—3; 6; 9]. 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 наноконкомплекси з іншими біополімерами, мінеральними речовинами та майже не засвоюються організмом людини [2; 7].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз наукових літературних даних за останні 10 років показав, що 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 [3—5]. Другий — більш перспективний спосіб — це кріогенна обробка сировини з використанням рідкого та газоподібного азоту. Перший спосіб не дуже себе виправдав. Щодо другого способу, який стосується впливу кріогенних низьких температур під час заморожування та подрібнення на якість сировини, БАР, біополімери, літературних даних дуже мало, вони мають суперечливий характер. Цей напрямок технології вивчений недостатньо [4; 10; 12].

Відомо також, що традиційні методи переробки рослинної сировини призводять до значних втрат вітамінів та інших БАР, біополімерів і неповного використання біологічного потенціалу сировини. У зв'язку з цим 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 і поживних речовин, збільшити вилучення цільових компонентів, запровадити ресурсозберігаючі процеси, безвідходні технології та менш енергоємні процеси [6; 7—8].

При розробці нанотехнологій як інновацію було запропоновано використовувати комплексну обробку пектинвмісної сировини (фруктів, ягід та овочів), зокрема паротермічну обробку (або кріогенне заморожування) та неферментативний каталіз — механоліз на наноасоціати та наноконкомплекси високомолекулярних біополімерів (гетерополісахаридів, білків та ін.) під час отримання дрібнодисперсних добавок із фруктів, ягід і овочів. Це дало змогу розробити новий спосіб отримання дрібнодисперсних добавок із плодоовочевої сировини (у формі пюре і порошоків) з якісно новими споживчими властивостями, ніж у вихідній сировині, які неможливо отримати, використовуючи традиційні методи. На основі останніх розроблено широкий асортимент натуральних продуктів для оздоровчого харчування (начинок для кондитерських виробів, нанопаїв, наносорбетів, концентратів та ін.). Досліджень в Україні у цьому напрямі практично немає.

Мета статті: вивчення впливу комплексної дії процесів кріогенного заморожування або паротермічної обробки та неферментативного каталізу — механолізу при дрібнодисперсному подрібненні на активацію неактивних прихованих форм важкорозчинних наноконкомплексів гетерополісахаридів із біополімерами та їх трансформації в розчинну наноформу під час переробки фруктів, ягід та овочів, а також нанотехнології добавок у формі пюре та порошоків.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- вивчити вплив паротермічної обробки, кріогенного «шокового» заморожування та неферментативного каталізу при дрібнодисперсному подрібненні на активацію й вилучення пектинових речовин із прихованої неактивної форми (із зв'язаного стану в наноконкомплексах з іншими біополімерами та БАР) у вільний стан;

- вивчити вплив паротермічної обробки (або заморожування), неферментативного каталізу й механодеструкції на пектинові речовини та їх трансформацію в розчинну форму;

- вивчити ІЧ-спектри, вміст біологічно активних речовин (фенольних сполук, дубильних речовин, β -каротину, L-аскорбінової кислоти та пребіотиків) наноструктурованих добавок із плодів та овочів в формі заморожених пюре, отриманих за нанотехнологією;

- розробити нанотехнологію заморожених дрібнодисперсних добавок із плодів та овочів з використанням кріогенного «шокового» заморожування та неферментативного каталізу при дрібнодисперсному подрібненні, вивчити їх якість та вміст БАР, розробити проект НД, провести апробацію в промислових умовах.

Викладення основних результатів дослідження. Дослідження проведено в Харківському державному університеті харчування та торгівлі (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 для кріогенного «шокового» заморожування сучасного оригінального обладнання, яке є на кафедрі ХДУХТ — кріогенного заморожувача з програмним забезпеченням, в якому як холодогент та інертне середовище використовували рідкий і газоподібний азот. При цьому температура в швидко-

морозильній камері становила -60°C . Продукти заморожували з різними високими швидкостями (2, 5, 10°C/хв) до кінцевої температури: -32°C ... -35°C . Для подрібнення використовували низькотемпературний подрібнювач («SIRMAN», Італія).

Паротермічну обробку зразків яблук, абрикосів і гарбуза проводили в пароконвекційній печі («Unox», Італія) за таких режимів: температура в пароконвекційній печі — 105°C , в продукті — $70...75^{\circ}\text{C}$, режим пароутворення — 100%, що відповідає максимальній кількості пари. Дрібнодисперсне подрібнення проводили в кутері (Robot Coupe, Франція).

У дослідженнях використовували плодоовочеву сировину з різними важкорозчинними гетерополісахаридними наноконкомплексами: яблука, топінамбур, моркву, гарбуз, абрикоси, ягоди чорної смородини, шпинат та дрібнодисперсні добавки з них у формі пюре, паротермічно оброблених або криозаморожених, та порошки, які контролювались за допомогою хімічних і спектроскопічних досліджень. Головним під час розробки нанотехнологій дрібнодисперсних добавок із плодів та овочів із використанням неферментативного каталізу було не тільки зберегти всі БАП, а й збільшити ступінь вилучення з сировини прихованих (зв'язаних) форм пектинових речовин та БАП із наноконкомплексів та наноасоціатів з іншими полісахаридами, білками та ін., в розчинну форму, розкрити механізми перерахованих процесів.

Встановлено, що за комплексної дії на рослинну сировину (яблук та абрикосів) криогенного «шокового» заморожування з різними високими швидкостями до $t = -32...-35^{\circ}\text{C}$ або паротермічної обробки (в пароконвектоматі) протягом 10 хвилин при зазначених режимах із подальшим дрібнодисперсним подрібненням відбувається активація і значне вилучення пектинових речовин із неактивної, зв'язаної з іншими біополімерами в наноконкомплексах у вільний стан (у 3,6—4,8 разів) (табл. 1, рис. 1). Так, при заморожуванні та дрібнодисперсному подрібненні яблук загальна кількість пектинових речовин збільшується в 4,5...4,8 разів, при паротермічній обробці та дрібнодисперсному подрібненні — в 3,6...3,9 разів більше, ніж у вихідній сировині. Винятком є заморожене нанопюре з топінамбура, загальна кількість пектину в якому збільшується в 3,4 рази. Це, очевидно, пов'язано з його архітектонікою та хімічним складом.

Таблиця 1. Вплив криогенного «шокового» заморожування (або паротермічної обробки) та неферментативного каталізу при дрібнодисперсному подрібненні плодів та овочів на активацію важкорозчинних наноконкомплексів пектинових речовин з целюлозою та білком і їх трансформація у розчинну форму

Сировина	Загальна кількість пектинових речовин		Протопектин		Розчинний пектин		Органічні кислоти	
	%	% до вихідного	%	% до вихідного	%	% до вихідного	%	% до вихідного
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Свіжі яблука (сорт Семеренко)	1,5	100,0	0,7	100,0	0,8	100,0	0,8	100,0
Заморожені яблука	2,5	166,6	1,1	157,2	1,4	175,0	1,1	137,5

ХАРЧОВІ ТЕХНОЛОГІЇ

Продовження табл. 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Заморожене дрібнодисперсне пюре з яблук	7,2	480,0	2,1	300,0	5,1	637,5	1,4	175,2
Термооброблені яблука	2,3	153,3	1,0	144,0	1,3	162,5	1,2	150,0
Термооброблене дрібнодисперсне пюре з яблук	5,9	393,3	1,2	171,4	4,8	600,0	1,3	162,5
Свіжі абрикоси	1,6	100,0	0,6	100,0	0,8	100,0	1,0	100,0
Заморожені абрикоси	2,4	150,0	1,0	166,6	1,2	150,0	1,2	120,0
Заморожене дрібнодисперсне пюре з абрикосів	7,2	450,0	1,9	316,6	5,1	637,6	1,5	150,0
Термооброблені абрикоси	2,3	144,0	1,0	166,6	1,1	140,2	1,3	130,6
Термооброблене дрібнодисперсне пюре з абрикосів	5,8	362,5	1,6	266,6	4,1	512,5	1,4	140,0
Свіжий шпинат	1,3	100,0	0,5	100,0	0,7	100,0	0,6	100,0
Заморожений шпинат	2,1	161,5	0,9	180,0	1,3	185,7	0,8	133,0
Заморожене дрібнодисперсне пюре із шпинату	5,9	454,5	1,0	200,0	5,1	728,5	1,0	166,6
Свіжа чорна смородина	1,6	100,0	0,6	100,0	0,8	100,0	6,2	100,0
Заморожена чорна смородина	3,0	187,5	1,0	166,0	1,6	200,0	7,0	112,0
Заморожене дрібнодисперсне пюре з чорної смородини	7,4	462,5	1,6	266,6	4,9	612,5	9,6	154,8
Свіжі лимони з цедрою	1,8	100,0	0,9	100,0	0,9	100,0	10,5	100,0
Заморожені плоди лимонів з цедрою разом	3,6	200,0	1,4	155,5	1,8	200,0	12,5	119,0
Заморожене дрібнодисперсне пюре з лимонів з цедрою	7,8	433,3	2,0	222,0	5,2	577,7	15,6	148,5
Гарбуз свіжий	1,0	100,0	0,3	100,0	0,7	100,0	0,6	100,0
Нанопюре заморожене з гарбуза	4,5	450,0	0,6	200,0	3,2	450,0	1,0	166,6
Топінамбур свіжий	1,9	100,0	1,2	100,0	0,7	100,0	0,5	100,0
Нанопюре заморожене з топінамбура	6,5	342,0	2,0	166,6	4,5	642,5	0,8	160,0

Аналогічні закономірності відбуваються і під час такої ж обробки абрикосів. Так, при замороженні та дрібнодисперсному подрібненні вилучається загаль-

ного пектину в 4,5...4,8 раза більше, під час паротермічної обробки і дрібнодисперсного подрібнення — в 3,6...3,9 раза більше. Показано також, що з прихованих форм вилучається як протопектин, так і розчинні пектинові речовини (в 2,5...3 рази більше). Виявлено, що при переробці різних плодів та овочів значна частина пектинових речовин, зокрема протопектину, трансформується в розчинний пектин: при паротермічній обробці — в 5,1...6 разів більше, при криогенній обробці в 6,1...7,3 раза більше, ніж у вихідній сировині (табл. 1, рис. 1).

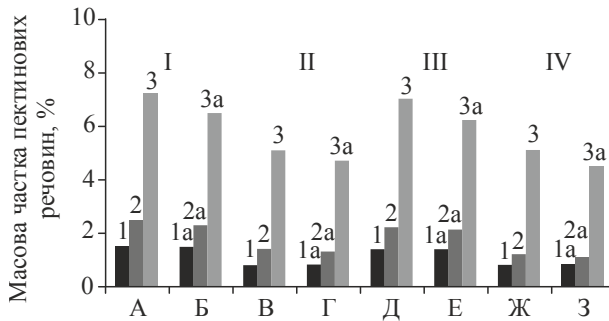


Рис. 1. Вплив заморожування (або паротермічної обробки) і дрібнодисперсного подрібнення яблук (I, II) та абрикосів (III, IV) на трансформацію важкорозчинних пектинових речовин у вільну та розчинну форму: 1 — свіжі плоди, 2 — заморожені, 3 — заморожені та дрібнодисперсно подрібнені; 1a, 2a, 3a — свіжі плоди, термооброблені, паротермічно оброблені та дрібнодисперсно подрібнені; загальний пектин — А, Б, Д, Е, розчинний пектин — В, Г, Ж, З

Показано, що значна частина пектинових речовин у нанопорі знаходиться в розчинній формі (до 70%), що сприяє збільшенню желуючих властивостей отриманих пюре з яблук і абрикосів.

Отже, що як під час заморожування, дрібнодисперсного подрібнення яблук, 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 і мінеральних речовин у вільну активну форму (відповідно під час заморожування в 4,5...4,8 раза більше, ніж у вихідній сировині, за паротермічної обробки — в 3,6...3,9 раза). Паралельно відбувається неферментативний каталіз важкорозчинних пектинових речовин до окремих мономерів, тобто вони трансформуються в розчинну легкозасвоювану форму. Аналогічні закономірності отримані і при заморожуванні та низькотемпературному подрібненні лимонів із цедрою, гарбуза, шпинату, чорної смородини, топінамбура (табл. 1).

Механізм цього процесу пов'язаний з механо- та криодеструкцією й механокрекінгом складних нанокомплексів і вивільнених із прихованої форми пектинових речовин у розчинну легкозасвоювану форму (рис. 2).

При цьому відбувається неферментативний каталіз (руйнування) — механоліз, механокрекінг водневих та іонних зв'язків у нанокомплексах. Паралельно відбувається також трансформація протопектину в галактуронову

кислоту. Про це свідчить і значне збільшення органічних кислот (на 30...70%) порівняно з вихідною сировиною.

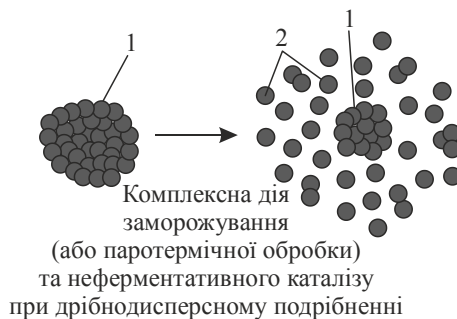


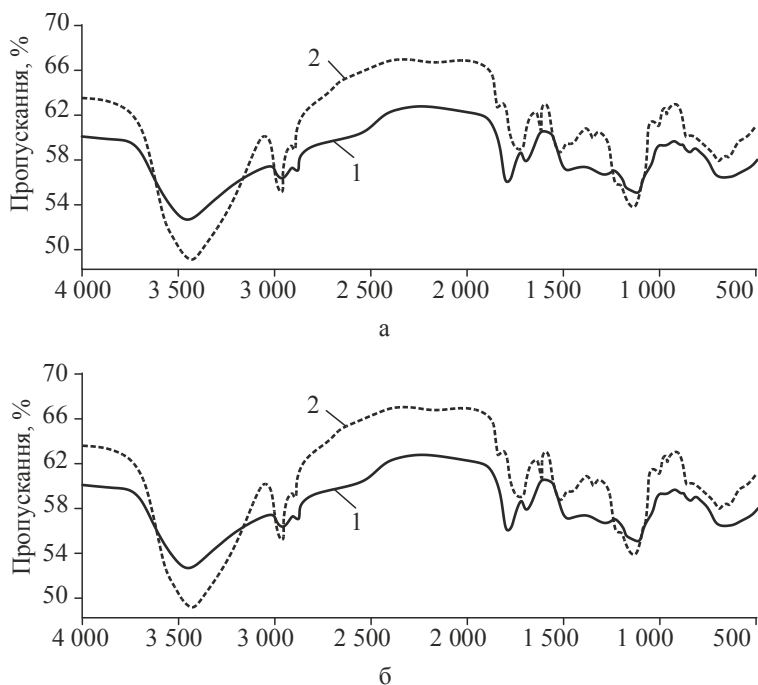
Рис. 2. Схематичне представлення механізму впливу комплексної дії заморожування (або паротермічної обробки) та неферментативного каталізу при дрібнодисперсному подрібненні під час переробки плодів та овочів на молекулу біополімеру важкорозчинного гетерополісахариду пектину з відокремленням мономерів галактуронової кислоти і трансформацією в легкозасвоювану форму:

1 — біополімер пектину; 2 — галактуронова кислота

Отримані хімічними методами результати впливу заморожування із застосуванням рідкого азоту та низькотемпературного подрібнення на механодеструкцію пектинових речовин, зв'язаних у наноконплеси з іншими біополімерами та БАР, і перехід у вільну форму й механодеструкцію самих пектинових речовин до мономерів яблук та абрикосів були підтверджені методами спектрального аналізу під час вивчення ІЧ-спектрів (рис. 3).

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^{-1} , 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 наноконплесів біополімерів, зокрема пектинових речовин з іншими біополімерами та низькомолекулярними БАР, дезагрегацію та механоліз біополімерів або їх асоціатів і наноконплесів.

Крім того, спостерігається збільшення інтенсивності спектрів в області частот $\nu = 2900...1600 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1750...1720 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 1470...1355 \text{ см}^{-1}$, $\nu = 550...450 \text{ см}^{-1}$, характерних для валентних коливань груп $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_3$, CO , а також ненасичених подвійних зв'язків. Це свідчить про збільшення після механічного подрібнення впливу масової 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) у їх мономеру (галактуронову кислоту), що підтверджують дані, отримані хімічними методами.



Валентні коливання груп, cm^{-1}				
ОН	NH	CH	S-H	-C=O
3645...2500	3500...3300	3350...2850	2600...2550	1750...1720
Валентні коливання груп, cm^{-1}				
C-O-	COOH	-S-S-	C=N	CH ₃
1300...1000	1750...1700	550...450	1230...1030	1470...1355

Рис. 3. ІЧ-спектри свіжих плодів (1) і заморожених дрібнодисперсних добавок із них (2), отриманих з використанням криогенного «шокового» заморожування та низькотемпературного подрібнення: а — яблука, б — абрикоси

Встановлено, що комплексне використання криогенного заморожування (або паротермічної обробки в пароконвектоматі) та дрібнодисперсного подрібнення рослинної сировини (плодів та овочів) дає змогу отримати нанопюре, якість якого наближається до якості пюре, отриманого з застосуванням криогенної обробки та перевищує вихідну сировину за вмістом БАР у 2...3 рази (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 пюре із паротермічно обробленої сировини — 5,8 та 5,9 г в 100 г. Його якість наближається до пюре, отриманого із застосуванням криогенного заморожування та дрібнодисперсного подрібнення. Так, вміст загального пектину в пюре з яблук та абрикосів становить, відповідно, 7,2 і 7,0 г в 100 г. Пектинові речовини в нанопюре, паротермічно обробленому та замороженому на 70%, складаються із розчинного пектину. Так, масова частка розчинного пектину у вихідній сировині становить в яблуках та абрикосах, відповідно, 0,8 г в 100 г, в дрібнодисперсному пюре з паротермічно обробленої сировини становить, відповідно, 4,8 та 5,1 г в 100 г, із замороженої сировини — 5,1 та 5,2 г в 100 г (табл. 1, рис. 1).

Встановлено також, що масова частка біологічно активних речовин, таких як L-аскорбінова кислота, β -каротин, фенольні сполуки в замороженому дрібнодисперсному пюре, отриманому з паротермічно обробленої сировини, відповідно, в 1,5...2,0 рази і в 2,0...3,0 рази більша, ніж у свіжій сировині (табл. 2).

Таким чином, якість отриманого нанопюре з фруктів, ягід та овочів перевищує якість вихідної сировини і суттєво перевищує якість пюре-аналогів, отриманих із використанням традиційних методів теплової обробки сировини та подрібнення, що супроводжується втратами БАР порівняно зі свіжою сировиною на 20...80%.

На основі експериментальних досліджень розроблено нанотехнологію заморожених дрібнодисперсних добавок із фруктів, ягід та овочів, яка від традиційних відрізняється використанням високих швидкостей заморожування з використанням рідкого або газоподібного азоту до більш низької кінцевої температури в продукті (до $-32...-35^{\circ}\text{C}$), а також дрібнодисперсного подрібнення до часточок, розміри яких значно менші, ніж у традиційних добавках у формі пюре (рис. 4).

Таблиця 2. Порівняльна характеристика БАР (L-аскорбінової кислоти, β -каротину, фенольних сполук) і пребіотичних речовин (пектину, целюлози) у свіжих плодах та овочах і заморожених наноструктурованих пюре з них

Продукт	Масова частка, мг в 100 г					Масова частка, г в 100 г			
	фенольних сполук (за хлорогеновою кислотою)	флавонолових глікозидів (за рутином)	поліфенолів — дубильних речовин	β -каротину	L-аскорбінової кислоти	білка	загальної кількості пектинових речовин	целюлози	загального цукру
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Яблука свіжі	520,1 \pm 27,0	156,3 \pm 12,3	354,0 \pm 8,2	0,1 \pm 0,05	56,3 \pm 2,6	1,9 \pm 0,2	1,5 \pm 0,1	1,7 \pm 0,1	7,6 \pm 0,1
Нанопюре заморожене з яблук	870,2 \pm 17,3	264,2 \pm 17,3	643,0 \pm 12,3	0,2 \pm 0,05	108,2 \pm 10,3	2,4 \pm 0,3	7,2 \pm 1,0	1,5 \pm 0,1	9,8 \pm 0,2
Нанопюре паротермічно оброблене з яблук	420,2 \pm 10,2	380,3 \pm 5,4	470,3 \pm 5,4	0,2 \pm 0,05	94,2 \pm 1,2	2,3 \pm 0,1	5,9 \pm 0,6	1,5 \pm 0,1	9,7 \pm 0,2
Лимони свіжі	340,1 \pm 10,5	70,6 \pm 5,2	290,1 \pm 4,8	0,2 \pm 0,05	68,2 \pm 3,4	2,5 \pm 0,1	1,8 \pm 0,2	2,6 \pm 0,2	10,5 \pm 1,0
Нанопюре заморожене з лимонів з цедрою	740 \pm 12,5	150,0 \pm 4,8	480,0 \pm 10,5	0,4 \pm 0,05	132,4 \pm 5,2	3,0 \pm 0,1	7,8 \pm 1,0	2,1 \pm 0,1	12,5 \pm 1,8
Абрикоси свіжі	150,2 \pm 7,7	55,6 \pm 2,5	185,4 \pm 12,0	9,2 \pm 1,6	45,1 \pm 3,6	1,5 \pm 0,1	1,4 \pm 0,1	1,1 \pm 0,1	7,5 \pm 0,5
Нанопюре заморожене з абрикосів	250,6 \pm 10,5	101,2 \pm 5,4	302,6 \pm 12,6	30,2 \pm 2,6	125,2 \pm 10,2	1,8 \pm 0,1	7,2 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1	8,9 \pm 0,6
Нанопюре паротермічно оброблене з абрикосів	390,4 \pm 14,1	70,2 \pm 3,8	250,3 \pm 4,2	25,8 \pm 2,9	57,6 \pm 2,6	1,8 \pm 0,2	5,8 \pm 0,5	1,0 \pm 0,2	8,8 \pm 0,5

Продовження табл. 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Чорна смородина свіжа	580,3±17,4	145,5±12,4	542,0±20,4	4,5±0,5	265,0±20,4	1,2±0,1	1,6±0,1	2,5±0,3	8,0±0,5
Нанопоре заморожене з чорної смородини	890, ±25,4	250,8±13,3	984,2±24,3	9,8±0,8	610,4±25,3	1,5±0,2	7,4±0,5	23,0±0,2	10,2±0,8
Банани свіжі	250,6±10,3	370,3±11,3	250,3±10,3	0,1±0,05	35,2±1,2	1,0±0,1	2,0±0,3	0,8±0,05	10,3±0,5
Нанопоре, заморожене з бананів	380,3±12,4	485,2±12,4	350,2±11,5	0,2±0,05	68,3±2,0	1,3±0,1	8,0±1,3	0,5±0,05	11,4±0,6
Гарбуз свіжий	180,3±11,6	56,6±2,3	210,2±4,8	9,6±0,5	18,2±0,1	1,6±0,1	1,0±0,3	1,4±0,6	7,5±0,5
Нанопоре, заморожене з гарбуза	332,1±15,2	108,0±4,4	390,1±6,7	40,2±2,5	39,4±0,5	2,2±0,1	4,5±0,5	1,0±0,4	8,9±0,7
Нанопоре з гарбуза термооброблене	280,5±10,4	84,2±4,8	325,4±7,3	30,2±2,8	29,6±1,3	1,7±0,1	3,6±0,4	1,0±0,3	8,9±0,4
Шпинат свіжий	280,6±6,4	95,2±5,6	350,0±3,4	6,2±0,1	50,4±4,0	2,5±0,1	6,5±0,5	1,9±0,1	6,8±0,5
Нанопоре, заморожене зі шпинату	536,2±18,2	180,1±4,5	590,2±5,2	13,8±0,2	122,5±5,5	3,4±0,1	8,1±0,4	1,3±0,1	7,9±0,7
Топінамбур свіжий	360,2±10,3	250,1±4,9	360,2±7,6	0,1±0,05	15,4±1,3	1,2±0,1	1,9±0,5	1,2±0,1	4,4±0,1
Нанопоре, заморожене з топінамбура	730,1±12,2	480,2±7,3	580,3±10,2	0,2±0,05	23,6±1,9	1,5±0,1	6,5±0,9	1,4±0,1	5,6±0,2

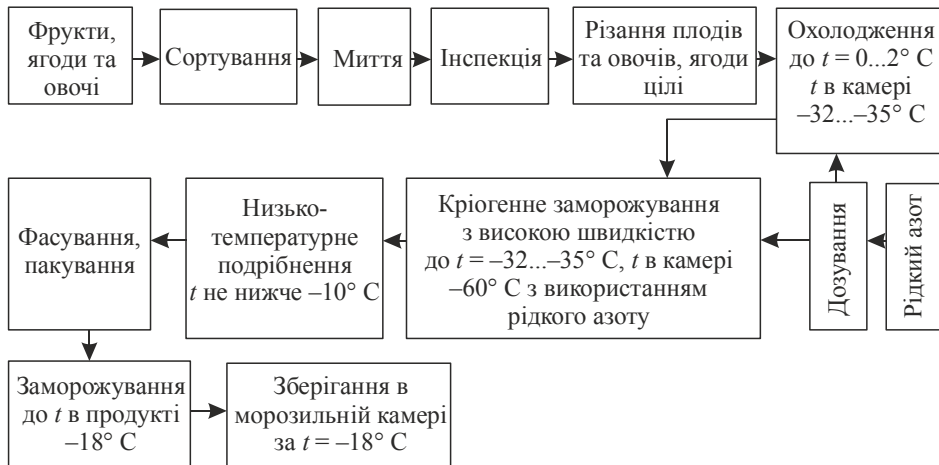


Рис. 4. Принципова технологічна схема виробництва дрібнодисперсних заморожених добавок із фруктів, ягід та овочів з використанням кріогенного подрібнення, «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення

Технологія також включає фасування та морозильне зберігання за температури -18°C протягом 12 місяців без втрати вітамінів та інших БАР. Експериментально визначені та обґрунтовані раціональні параметри технології (для кожного плоду чи овочу окремо), розроблені технологічні схеми, підібране обладнання, розроблений проект НД (ТУ), проведена апробація у виробничих умовах.

На основі отриманих нанодобавок із плодоовочевої сировини розроблені продукти для оздоровчого харчування, зокрема начинки для кондитерських виробів та екструдованих продуктів, які в рамках двох госпдоговірних тем впроваджені у виробництво (Кондитерська фірма «Лісова казка», м. Харків). Розроблені також вітамінізовані оздоровчі сокові нанопаї та наносорбети, які були вироблені у виробничих умовах в НВФ «КРІАС» та НВФ «ХПК». Апробація нової продукції у виробничих умовах підтверджує доцільність виготовлення розроблених авторами заморожених плодоовочевих нанодобавок та оздоровчих продуктів з їх використанням.

Висновки

1. Встановлено, що під час комплексної дії на рослинну сировину (плоди та овочі) криогенного «шокового» заморожування з різними високими 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 наноконформах форми, у вільний стан (в 3,6...4,8 рази більше, ніж у вихідній сировині).

2. Виявлено, що значна частина пектинових речовин, зокрема протопектину, трансформується в розчинний пектин в 6...6,5 рази більше, ніж знаходиться у вихідній сировині. Показано, що значна частина пектинових речовин в нанопюре знаходиться в розчинній формі (до 70%), що сприяє збільшенню желуючих властивостей отриманих пюре з яблук, абрикосів, гарбуза та ін. Розкрито механізми цих процесів, які пов'язані з механо- та криодеструкцією і механокренінгом складних наноконформ та вивільненням із прихованої форми пектинових речовин у розчинну легкозасвоювану форму.

3. Порівняння ІЧ-спектрів замороженого дрібнодисперсного пюре з плодової сировини і свіжої вихідної сировини показало, що в області частот від 3200 до 3650 см^{-1} , 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 наноконформ біополімерів, зокрема пектинових речовин з іншими біополімерами та низькомолекулярними БАР, дезагрегацію і механоліз біополімерів або їх асоціатів і наноконформ.

4. Встановлено, що комплексне використання паротермічної обробки в пароконвектоматі та неферментативного каталізу плодоовочевої рослинної сировини дає змогу отримати нанопюре, якість якого (зокрема, за вмістом БАР: фенольних

сполук, L-аскорбінової кислоти, розчинних пектинових речовин, дубильних речовин та ін.) наближається до якості пюре, отриманого із застосуванням криогенної обробки та перевищує свіжу вихідну сировину і відомі аналоги в декілька разів.

5. Розроблено нанотехнологію заморожених дрібнодисперсних нанодобавок із плодів та овочів з використанням криогенного «шокового» заморожування та неферментативного каталізу з рекордним вмістом БАР та біополімерів в розчинній, легкозасвоюваній формі, які неможливо отримати, використовуючи традиційні методи обробки рослинної сировини.

Література

1. *Драгет К.И.* Альгинаты: Справочник по гидроколлоидам / Г.О. Филлипс, П.А. Вильямс (ред); пер. с англ. под ред. А.А. Кочетковой и Л.С. Сарафановой; Санкт-Петербург : ГИОРД, 2006. — С. 460—479.
2. *Голубев В.Н.* Пектин: химия, технология, применение : монография / В.Н. Голубев, Н. П. Шелухина. — Москва : Акад. технолог. наук, 1995. — 387 с.
3. *Капрельяну Л.В.* Пребиотики: химия, технология, применение: монография / Л.В. Капрельяну. — Киев : ЭнтерПринт, 2015. — 252 с.
4. *Безусов А.Т.* Технологія виробництва галактуронових олігосахаридів із пектинвмісної сировини / А.Т. Безусов, М.Г. Малькова // Харчова наука і технологія. — Одеса: ОНАХТ, 2010. — № 1(10). — С. 58—61.
5. *Симахина Г.А.* Повышение биологической усвояемости криоматериалов как проявление механоактивации / Г.А. Симахина // Вибротехнологии. — Одесса, 1996. — Т. 3. — С. 75—78.
6. *Павлюк Р.Ю.* Крио- и механохимия в пищевых технологиях: монография / Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарская, В.А. Павлюк, Л.А. Радченко, О.А. Юрьева, Н.Ф. Максимова. — Харьков : Факт, 2015. — 255 с.
7. Новий напрямок глибокої переробки харчової сировини: монографія / Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Л.О. Радченко, В.А. Павлюк, Р.Д. Таубер, Н.М. Тимофєєва, О.С. Бессараб, Л.М. Біленко, О.О. Юр'єва та ін. — Харків : Факт, 2017. — 380 с. — (Серія «Інновації при переробці плодів, овочів і молока»).
8. Энциклопедия питания: в 10 т. / Под общ. ред. А.И. Черевко, В.М. Михайлова. — Т. 5 Биологически активные добавки / Под общ. ред. Р.Ю. Павлюк; Авторы.: Павлюк Р.Ю., Погарская В.В., Павлюк В.А. и др. — Харьков : Мир Книг, 2017. — 406 с.
9. *Gibson G., Roberfroid M.* (2008), *Handbook of Prebiotics*. CRS Press. — London. — Vol. 4. — P. 22—42.
10. *Sousa M., Santos E., Sgarbeeri V.* (2011), «The importance of prebiotics in functional food and clinical practical», *Food and Nutritional Science*, 2, pp. 133—144.
11. *Schols H., Ros I.* (1998), «Structural Features of Native and Commercially Extracted Pectins», *Gums and Stabilizers for the Food Industries*, Wrexham, The Royal Society of Chemistry.
12. *Гальчинецкая Ю.Л.* Низкотемпературная технология получения биологически активных крио-добавок из натурального растительного сырья / Ю.Л. Гальчинецкая, Н.С. Грищенко // Новые технологии при решении медико-экологических проблем. — Харьков, 2000. — С. 55—57.