

**Inzhyants Samvel**, postgraduate student, Department of Meat Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057)349-45-90; e-mail: samvel123@gmail.com.

DOI: 10.5281/zenodo.3592847

УДК 664.8.037.5:613.262.001.73:620.3

## **ПРОЦЕСИ КРІОМЕХАНОХІМІЇ ТА КРІОМЕХАНОДЕСТРУКЦІЇ ПІД ЧАС ПЕРЕРОБКИ ХЛОРОФІЛОВІСНИХ ОВОЧІВ У ОЗДОРОВЧІ НАНОПРОДУКТИ**

**В.В. Погарська, Р.Ю. Павлюк, О.С. Погарський, К.В. Дудник,  
Т.В. Котюк, С.М. Лосєва**

*Вивчено процеси кріомеханохімії та кріомеханодеструкції під час розробки нанотехнологій харчових добавок (заморожених паст) у нанорозмірній формі із хлорофіловмісних овочів (ХВО) та виявлено приховані зв'язані форми хлорофілу. Нанотехнології засновані на використанні як інновації кріогенного «шокового» заморожування та низькотемпературного дрібнодисперсного подрібнення, що супроводжуються процесами кріомеханодеструкції та кріомеханохімії. Як сировину використовували ХВО: шпинат, зелень селери та петрушки. Розроблені нанотехнології дають змогу не тільки зберегти хлорофіли  $\alpha$  і  $\beta$ ,  $\beta$ -каротин та інші БАР вихідної сировини, але й більш повно вилучити приховані, неактивні, зв'язані з біополімерами (білком, полісахаридами) форми БАР у вільну легкозасвоювану форму. Виявлено зв'язані неактивні форми хлорофілу та інших БАР у ХВО під час переробки за кріотехнологією в оздоровчі продукти – заморожені пасту в нанорозмірній формі. Установлено, що у ХВО у зв'язаній формі міститься в 3,0–3,5 рази більше хлорофілу, ніж можна екстрагувати зі свіжих хлорофіловмісних овочів. Доведено, що використання комплексного впливу на ХВО кріогенного «шокового» заморожування до температури в продукті мінус 35 °С та подальшого дрібнодисперсного подрібнення приводить до високого ступеня вилучення з овочів прихованих зв'язаних форм хлорофілу,  $\beta$ -каротину, L-аскорбінової кислоти, фенольних сполук, масова частка яких у 2,5–3,5 рази більше, ніж у свіжих овочах.*

**Ключові слова:** кріомеханохімія, кріогенне «шокове» заморожування, хлорофіловмісні овочі, хлорофіл, оздоровчі продукти, приховані форми БАР.

---

© Погарська В.В., Павлюк Р.Ю., Погарський О.С., Дудник К.В., Котюк Т.В., Лосєва С.М., 2019

## **ПРОЦЕССЫ КРИОМЕХАНОХИМИИ И КРИОМЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ХЛОРОФИЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОВОЩЕЙ В ОЗДОРОВИТЕЛЬНЫЕ НАНОПРОДУКТЫ**

**В.В. Погарская, Р.Ю. Павлюк, А.С. Погарский, Е.В. Дудник,  
Т.В. Котюк, С.М. Лосева**

*Изучены процессы криомеханохимии и криомеханодеструкции при разработке нанотехнологий пищевых добавок (замороженных паст) в наноразмерной форме из хлорофиллсодержащих овощей (ХСО) и выявлены скрытые связанные формы хлорофилла. Нанотехнологии основаны на использовании в качестве инновации криогенного «шокового» замораживания и низкотемпературного мелкодисперсного измельчения, сопровождающихся процессами криомеханодеструкции и криомеханохимии. В качестве сырья использовали ХСО: шпинат, зелень сельдерея и петрушки. Разработанные нанотехнологии позволяют не только сохранить хлорофиллы а и b, β-каротин и другие БАВ исходного сырья, но и более полно извлечь скрытые, неактивные, связанные с биополимерами (белком, полисахаридами) формы БАВ в свободную легкоусвояемую форму. Выявлены связанные неактивные формы хлорофилла и других БАВ в ХСО при переработке по криотехнологии в оздоровительные продукты – замороженные пасты в наноразмерной форме. Установлено, что в ХСО в связанной форме содержится в 3,0–3,5 раза больше хлорофилла, чем можно экстрагировать из свежих хлорофиллсодержащих овощей. Доказано, что использование комплексного воздействия на ХВО криогенной «шоковой» заморозки до температуры в продукте минус 35 °С и последующего мелкодисперсного измельчения приводит к высокой степени извлечения из овощей скрытых связанных форм хлорофилла, β-каротина, L-аскорбиновой кислоты, фенольных соединений, массовая доля которых в 2,5–3,5 раза больше, чем в свежих овощах.*

**Ключевые слова:** криомеханохимия, криогенное «шоковое» замораживание, хлорофиллсодержащие овощи, хлорофилл, оздоровительные продукты, скрытые формы БАВ.

## **THE PROCESSES OF CRYOMECHANOCHEMISTRY AND CRYOMECHANODESTRUCTION DURING THE PROCESSING OF CHLOROPHYLL-CONTAINING VEGETABLES INTO THE HEALTHY NANOPRODUCTS**

**V. Pogarskaya, R. Pavlyuk, A. Pogarskyi, E. Dudnyk,  
T. Kotuyk, S. Loseva**

*The processes of cryomechanochemistry and cryomechanodestruction are studied during the development of food nanotechnologies of additives (frozen pastes) from chlorophyll-containing vegetables (CCV) in nanoscale form and the hidden bound forms of*

chlorophyll are detected. Nanotechnologies are based on the use of cryogenic «shock» freezing and low-temperature fine-dispersed grinding as innovative methods, which are accompanied by cryomechanodestruction and cryomechanochemistry. The CCV, such as spinach, celery and parsley were used as the raw materials. The developed nanotechnologies allow it possible not only preserving chlorophylls a i b,  $\beta$ -carotene and other biologically active substances of the feedstock, but also revealing the hidden inactive forms of biologically active substances associated with biopolymers (protein, polysaccharides) into a free digestible form fuller. The bound inactive forms of chlorophyll and other biologically active substances were discovered in CCV during the processing them with thee help of cryotechnology into the healthy products – frozen pastes in nanoscale form. It has been determined that there is 3,0–3,5 times more chlorophyll in a bound form in the CCV than can be extracted from fresh chlorophyll-containing vegetables. It is shown that the use of the complex effect of cryogenic «shock» freezing on the CCV to a temperature in the product of minus 35 °C and subsequent fine-grinding leads to a high degree of extraction of hidden (latent) forms of chlorophyll,  $\beta$ -carotene, L-ascorbic acid, phenolic compounds from vegetables, mass fraction of which is 2,5–3,5 times more than in fresh vegetables. The mechanism of magnification processes is discovered.

It is determined that the activity of oxidative enzymes (peroxidase and polyphenol oxidase) in the cryogenically frozen with a high speed CCV depends on the final temperature of the product freezing. It is determined that the freezing to a temperature – 35... –40 °C inside the product leads to complete inactivation of oxidative enzymes, while the freezing to -18 °C leads to an increase in enzyme activity 1,4–1,5 times, as in the case of activation of enzymes under the influence of heat treatment of raw materials at +35 °C. It is shown that further grinding of frozen to –18 °C CCV leads to a significant low-temperature activation of enzymes. Compared with the feedstock, the activity of enzymes is 3,5 to 4,0 times greater.

The developed cryopastes from the CCV are the source of a unique complex of biologically active substances. 100 g of cryopastes contain 1057,0–2320,0 mg of chlorophyll a and b, 10,7–23,0 mg of  $\beta$ -carotene, 274,0–800,0 mg of L-ascorbic acid, 612,0–776,0 mg of phenolic compounds (according to tannin). The obtained cryopastes from chlorophyll-containing vegetables have no analogues: they are made without the use of food additives and have a unique texture. They simultaneously can play the role of natural dyes, a unique source of natural phytocomponents, thickeners and texture stabilizers. With the use of cryopastes from CCV, a green line of wellness products has been developed (nanosorbets, curd desserts, nanodrinks, biscuits, fillings, etc.).

**Keywords:** cryomechanochemistry, cryogenic “shock” freezing, chlorophyll-containing vegetables, chlorophyll, healthy products, hidden forms of biologically active substances.

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Актуальність роботи пов’язана із глобальною світовою проблемою, яку необхідно вирішувати вже сьогодні. Це зниження імунітету в населення, що спричинено дефіцитом (близько 50%) у раціонах харчування вітамінів та інших біологічно активних речовин, білка, незбалансованим харчуванням, що ускладнюється загальним погіршенням екологічної ситуації у світі [1; 2]. Підвищити імунітет можна шляхом споживання

оздоровчих продуктів із високим вмістом БАР (вітамінів, мінеральних речовин, фітокомпонентів), білків та пребіотичних речовин (пектинів, целюлози та ін.). Зазначені речовини сприяють зміцненню захисних сил організму та чинять на організм людини детоксикуючий, антиокислювальний та адаптогенний вплив [2]. Джерелом цих БАР є плоди, овочі та оздоровчі продукти з них.

Вирішенню проблеми імунодефіциту приділяється велика увага в багатьох країнах світу. Зокрема, популярністю користуються оздоровчі продукти із плодів та овочів, що призначені для зміцнення здоров'я [2].

Слід зазначити, що сьогодні в раціонах харчування населення потреба у свіжих овочах і фруктах задовольняється на 50% [1; 2]. Дефіцит частково покривається за рахунок замороженої продукції. На відміну від провідних країн світу, таких як США, Німеччина, Франція, Японія, в яких річне споживання заморожених плодів та овочів становить 40-100 кг на душу населення, в Україні воно складає 300 г на рік [2]. Це пов'язано з недостатньо розвинутим сегментом харчової галузі, що займається виробництвом заморожених плодів, овочів та напівфабрикатів із них.

Перспективною сировиною для отримання зелених заморожених продуктів та добавок оздоровчого спрямування є хлорофілвімісні овочі (ХВО), до яких належать: шпинат, броколі, брюссельська капуста, зелений горошок, зелень селери, кропу, петрушки та ін. [2]. Зазначені ХВО є джерелом хлорофілу в харчуванні населення [3; 4]. Масова частка хлорофілу в них складає від 0,1% до 0,8% [2; 5]. На сьогодні спостерігається дефіцит отриманих із ХВО натуральних зелених добавок та оздоровчих продуктів. Перспективною є розробка із ХВО заморожених хлорофілвімісних добавок та продуктів із високим вмістом хлорофілу.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** За останніми даними провідних онкологів та вітамінологів США, Японії, Нідерландів, Швеції та ін., доведені протипухлинні, імуномодулюючі, детоксикуючі, антиоксидантні властивості хлорофілу [3; 6]. Виявлені захисні властивості пояснюються хімічною будовою його молекул. За структурою молекули хлорофілу наближаються до структури гемоглобіну крові людини і являють собою ненасичені порфіринові кільця [2]. Відмінність структури молекул полягає в тому, що в центральній частині гема крові знаходиться атом заліза, а в центрі молекули хлорофілу – магній [7; 8]. Молекули хлорофілу, як і гемоглобіну крові, відносяться до реакційно-активних ненасичених кон'югованих сполук, які блокують негативні процеси, що відбуваються в організмі людини. Останні пов'язані з дією канцерогенів, вільних окиснювальних радикалів, алергенів, процесів старіння та інших негативних чинників [2].

Незважаючи на унікальні цілющі властивості хлорофілу, хлорофіломісні овочі не знайшли належного застосування у харчуванні населення [2]. Це пов'язано з відсутністю інформації про корисні властивості хлорофілу, про рекомендовані добові норми його споживання та реклами продуктів із ХВО. У раціонах харчування використовуються переважно свіжі хлорофіломісні овочі.

У роботі наведено результати досліджень, які отримано під час переробки хлорофіломісних овочів у харчові продукти з використанням існуючих у міжнародній практиці прогресивних технологій, у тому числі кріогенних та нанотехнологій [2]. Показано, що під час переробки ХВО в харчові продукти існують об'єктивні труднощі, причиною яких є те, що хлорофіли а і b є нестійкими сполуками, які в ході переробки швидко руйнуються, знебарвлюються або набувають бурого кольору та втрачають свої властивості [2]. Показано, що втрати хлорофілів під час переробки ХВО під дією теплової обробки становлять від 20% до 100%, під час заморожування – до 35% та розморожування ще близько 50% [8].

Одним із прогресивних методів переробки та консервування продуктів рослинного і тваринного походження є «шокове» заморожування [2], засноване на використанні як холодоагенту кріогенних рідин. При цьому як кріоагент використовують рідкий азот, вуглекислоту та ін. Виявлено пряму залежність ступеня збереження вітамінів та інших БАР, втрат клітинного соку під час розморожування та зберігання продуктів із плодів та овочів від швидкості заморожування [9].

Аналіз літературних джерел за останні 10 років показав, що в міжнародній практиці проблема збереження та стабілізації хлорофілу й інших БАР під час переробки ХВО в готові продукти, у тому числі, під час заморожування, ще не вирішена [9]. Вирішення зазначеної проблеми потребує нових нестандартних підходів, ідей, інновацій.

Варіантом вирішення проблеми збереження та стабілізації хлорофілу й інших БАР під час переробки ХВО в заморожені дрібнодисперсні добавки є застосування як інновації методу глибокої переробки сировини, заснованого на комплексному впливі на сировину кріогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення [9]. Застосування зазначеного методу глибокої переробки забезпечує найбільш високий ступінь збереження вітамінів та інших БАР [10; 11]. Недоліком кріогенного способу заморожування є значні втрати вітамінів та інших БАР (до 50%) під час розморожування після зберігання замороженого продукту протягом шести місяців. Крім того, спостерігаються втрати клітинного соку під час розморожування, що становлять до 10% [12–14].

У роботах стосовно криогенних технологій заморожування переважно вивчаються процеси кристалоутворення, теплофізичні процеси [12], математичні моделі регулювання зазначених процесів, традиційні фізико-хімічні показники продуктів [15], а також констатуються втрати клітинного соку [14] та вітамінів [13].

Виключенням є результати фундаментальних та прикладних досліджень комплексного впливу криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення плодів, овочів, грибів, отримані в Харківському державному університеті харчування та торгівлі [9]. Ці результати наукових досліджень стали основою для розробки криогенної нанотехнології та криогенного обладнання, що були впроваджені на підприємствах України, Латвії та ін. Зокрема, розроблені криогенні нанотехнології заморожених плодів, овочів і дрібнодисперсно подрібнених пастоподібних добавок із фруктів, дрібнодисперсних криопаст із каротиновмісних овочів та ягід, топінамбура, грибів, пряних овочів і натуральних прянощів [2]. Розроблені криогенні технології сприяли виявленню в отриманих продуктах із плодів та овочів прихованих форм БАР (вітамінів, каротиноїдів, фенольних сполук), масова частка яких в отриманих продуктах у 2,0–3,5 разу більше, ніж у вихідній рослинній сировині [2; 9]. Розкрито механізми збільшення низькомолекулярних БАР, які містяться в заморожених продуктах у нанорозмірній формі [2].

Проведений аналіз даних літератури свідчить про те, що на сьогодні залишається невирішеним питання, чому під час отримання замороженої продукції та подальшого розморожування відбуваються значні втрати хлорофілу та інших БАР. Втрати становлять 25–35% при «шоковому» заморожуванні ХВО, 50–60% при розморожуванні продукту [2]. Не розроблені криогенні технології заморожування ХВО та криопаст із них, що дають можливість зберегти хлорофіли та інші БАР під час заморожування, зберігання та подальшого розморожування продукту. Не вивчені процеси, які відбуваються під час криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення. Це потребує глибоких знань біохімічних, ферментативних та механохімічних процесів, які відбуваються під час криозаморожування та дрібнодисперсного подрібнення ХВО в оздоровчі добавки – напівфабрикати та продукти. Під час криогенного «шокового» заморожування та низькотемпературного дрібнодисперсного подрібнення зазначені процеси будуть відбуватися інакше, ніж за традиційних методів швидкого «шокового» заморожування та подрібнення за температури  $-18^{\circ}\text{C}$ . Це потребує додаткових досліджень.

Таким чином, була виявлена «ніша» для наукових досліджень із цієї проблеми та доведена актуальність і доцільність проведення досліджень, результати яких подано в статті.

**Метою статті** є дослідження процесів криомеханохімії та криомеханодеструкції під час розробки нанотехнології криозаморожених оздоровчих добавок із хлорофіловмісних овочів у нанорозмірній формі з використанням рідкого та газоподібного азоту з рекордним вмістом хлорофілу та інших БАР без застосування штучних харчових домішок.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Сировиною під час розробки нанотехнологій криозаморожених добавок – напівфабрикатів у формі заморожених паст були обрані свіжі хлорофіловмісні овочі з високим вмістом хлорофілу (листя шпинату, зелень селери та петрушки). ХВО відомі своїми цілющими, лікувально-профілактичними властивостями, які визначаються їх хімічним складом. Серед досліджуваних видів ХВО найбільшим вмістом хлорофілу а і b відрізнявся шпинат (0,74%). Масова частка хлорофілу в зелені петрушки та селери була в 1,5–2 рази менше і становила відповідно 0,49% та 0,35% (табл. 1). Отже, шпинат можна розглядати як джерело  $\beta$ -каротину. Масова частка  $\beta$ -каротину в 100 г листя шпинату була майже такою, як у моркви – традиційного джерела  $\beta$ -каротину в харчуванні населення України. Так, у 100 г шпинату масова частка  $\beta$ -каротину становила 7,5 мг, у моркві – від 8 мг до 10 мг, що відповідає двом добовим потребам організму людини в  $\beta$ -каротині [2].

Виявлено також, що найбільшу кількість L-аскорбінової кислоти в 100 г продукту містила зелень петрушки (250 мг), на другому місці – зелень селери (98 мг) і на третьому – шпинат (72,8 мг) (табл. 1). Показано, що зелені хлорофіловмісні листові овочі за вмістом L-аскорбінової кислоти перевершують цитрусові. Установлено, що зелень петрушки за вмістом L-аскорбінової кислоти наближається до шипшини, чорної смородини та перцю солодкого, що є рекордсменами серед ягід і овочів [2].

Доведено, що ХВО містять також значну кількість природних антиоксидантів, детоксикантів, зокрема поліфенольних сполук, кількість яких складала 0,35–0,38%, за винятком зелені петрушки – 0,27% (табл. 1).

Таким чином, під час дослідження хімічного складу свіжих ХВО була виявлена наявність у складі унікального комплексу БАР – фітокомпонентів (хлорофілу а і b,  $\beta$ -каротину, L-аскорбінової кислоти, низькомолекулярних і високомолекулярних фенольних сполук – танінів). Доведено, що 100 г хлорофіловмісних овочів здатні задовольнити декілька добових потреб людини у хлорофілах,  $\beta$ -каротині, фенольних сполуках та L-аскорбінової кислоті. Зазначений комплекс натуральних БАР – фітокомпонентів надає свіжим ХВО лікувально-профілактичних властивостей, зокрема має протипухлинну, імуномодулюючу, детоксикуючу, антиоксидантну дію, сприяє зміцненню судин серця, мозку та ін. [6–8].

Головним завданням при розробці нового способу глибокої переробки ХВО в оздоровчі заморожені нанодобавки було максимально зберегти хлорофіли та інші БАР. Втрати хлорофілу в разі використання існуючих технологічних методів обробки ХВО становлять залежно від виду технологічної обробки від 25% до 100%. Виключенням є продукти сублимаційного сушіння та «шокового» заморожування.

Таблиця 1

**Вивчення процесів кріомеханохімії та кріомеханодеструкції під час комплексного впливу кріообробки за умов «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення ХВО на збереження та вилучення хлорофілу й інших БАР у вільну активну форму (n=3, P≥0,95)**

Продукт	Масова частка									
	хлорофілу				β-каротину		L-аскорбі-нової к-ти		поліфенолів (за таніном)	
	a		b		мг в 100 г	% до вих. сир.	мг в 100 г	% до вих. сир.	мг в 100 г	% до вих. сир.
	мг в 100 г	% до вих. сир.	мг в 100 г	% до вих. сир.						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Шпинат (листя)</b>										
Свіжий	190,2	100,0	550,0	100	7,5	100,0	78,2	100,0	380,2	100,0
Заморожений до -18 °С	202,5	106,0	575,0	104,5	15,0	200,0	77,1	99,0	375,0	98,2
Заморожений до -18 °С та дрібнодисперсно подрібнений	275,2	151,5	650,0	118,1	18,7	250,0	102,0	140,2	517,5	138,0
Заморожений до -40 °С	380,1	200,0	1115	202,3	19,0	251,4	195,5	250,0	577,6	152,0
Заморожений до -40 °С та дрібнодисперсно подрібнений	657,0	341,0	1680	300,0	23,3	310,0	274,7	301,0	710,6	187,0
<b>Зелень селери</b>										
Свіжа	88,2	100,0	264,0	100,0	3,5	100,0	98,0	100,0	350,4	100,0
Заморожена до -18 °С	92,4	101,4	270,2	102,1	7,6	206,0	96,2	98,0	352,0	101,0
Заморожена до -18 °С та дрібнодисперсно подрібнена	150,2	160,5	369,6	148,0	8,0	228,0	139,0	142,0	490,0	140,0
Заморожена до -40 °С	176,0	200,0	554,4	210,0	8,8	250,0	200,0	205,0	497,0	142,0
Заморожена до -40 °С та дрібнодисперсно подрібнена	265,2	301,1	792,0	301,0	10,7	306,0	278,0	284,0	612,0	175,0



Продовження табл. 1

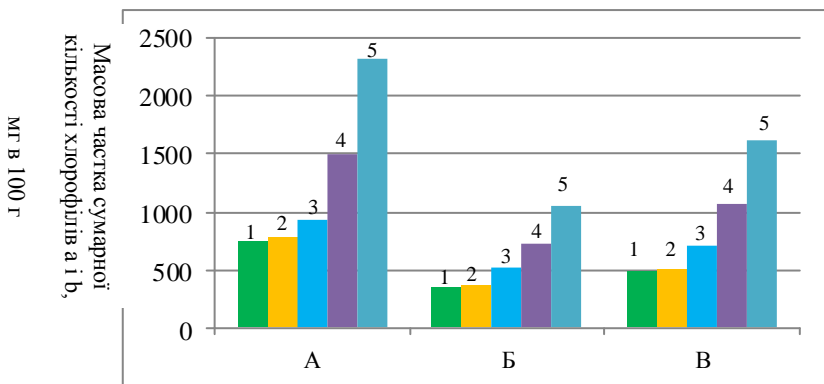
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Зелень петрушки</b>										
Свіжа	124,6	100,0	364,8	100,0	3,9	100,0	250,0	100,0	270,0	100,0
Заморожена до –18 °С	130,5	104,0	378,2	103,9	7,7	198,0	252,5	101,8	264,0	98,0
Заморожена до –18 °С та дрібнодисперсно подрібнена	186,0	150,2	527,8	145,0	7,8	200,0	350,0	140,0	356,0	135,0
Заморожена до –40 °С	272,8	220,0	800,0	221,0	9,7	250,0	575,0	230,4	540,0	200,0
Заморожена до –40 °С та дрібнодисперсно подрібнена	347,2	280,1	1274,0	350,1	11,8	280,4	800,0	320,4	756,0	280,0

Під час отримання останніх втрати хлорофілу становлять: під час заморожування 25–35%, під час розморожування – додатково 50–60%. Причина втрат не встановлена.

Запропоновано та науково обґрунтовано спосіб консервування та кріотехнологію заморожених дрібнодисперсних добавок із ХВО. Цей спосіб дає змогу не тільки зберегти хлорофіли, каротиноїди та інші БАР вихідної сировини, але й більш повно вилучити їх і перевести з прихованої (зв'язаної з біополімерами) форми у вільну. Спосіб засновано на використанні як інновації кріогенного «шокового» заморожування із застосуванням рідкого і газоподібного азоту та дрібнодисперсного подрібнення, що супроводжуються процесами кріомеханохімії, кріомеханодеструкції та механоактивації.

Під час виконання роботи отримано нові важливі факти й відкрито інноваційний метод збереження та додаткового вилучення із ХВО хлорофілу, що міститься в рослинних клітинах. Виявлено, що масова частка хлорофілу, який переходить у дрібнодисперсні добавки, в 3,2–3,8 рази більша, ніж визначається в свіжих хлорофіловмісних овочах (табл. 1, рис. 1).

Біохімічними, хімічними та спектроскопічними методами досліджень на прикладі хлорофіловмісних овочів доведено помилковість загальноприйнятих уявлень про кількість у плодоовочевій сировині прихованих (зв'язаних) неактивних форм хлорофілів, каротиноїдів та інших БАР (від 5% до 10%). Показано, що застосування кріогенного «шокового» заморожування дає змогу вилучити та трансформувати БАР із прихованої форми у вільну легкозасвоювану форму. Масова частка БАР у кріозаморожених ХВО в 2,2–2,5 рази більша, ніж у свіжих хлорофіловмісних овочах. Розкрито механізм таких перетворень.



**Рис. 1.** Збереження хлорофілу а і б та вилучення прихованих форм із наноконплексів і наноасоціатів із біополімерами під час криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення ХВО, де А – листя шпинату; Б – зелень селери; В – зелень петрушки; 1 – свіжі ХВО; 2 – заморожені до  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  ХВО; 3 – заморожені до  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  та дрібнодисперсно подрібнені ХВО; 4 – заморожені до  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ХВО; 5 – заморожені до  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$  та дрібнодисперсно подрібнені ХВО

Показано, що застосування комплексного впливу на сировину криогенного «шокового» заморожування до  $-35\text{...}-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  та дрібнодисперсного подрібнення приводить до високого ступеня вилучення прихованих зв'язаних форм БАР (хлорофілів, каротиноїдів, фенольних сполук, L-аскорбінової кислоти та ін.) із хлорофіломісних овочів. Масова частка зазначених БАР у заморожених добавках у 3,2–3,5 рази більша, ніж у свіжих ХВО.

Розкрито механізм вилучення прихованих (зв'язаних у наноконплекси) форм хлорофілу, каротину та інших БАР ХВО під час криогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення. Цей механізм є результатом дії процесів криокрекінгу, механокрекінгу (руйнування) наноконплексів та наноасоціатів біополімерів (білка, полісахаридів) із низькомолекулярними БАР і мінеральними речовинами та приводить до трансформації БАР у вільну форму.

Одним із основних чинників, що впливають на якість кінцевої продукції під час переробки плодів та овочів у оздоровчі добавки та продукти за допомогою різних технологій, у тому числі технологій заморожування, є інактивація окиснювальних і гідролітичних ферментів. Що стосується ХВО, то під час переробки хлорофіломісних овочів зазначені процеси майже не вивчені.

У зв'язку з цим актуальним є вивчення особливостей ферментативних, біохімічних та кріомеханічних процесів під час розробки нанотехнологій дрібнодисперсних добавок у формі паст із ХВО з використанням кріогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення.

Виявлено, що під час розморожування дрібнодисперсних добавок із ХВО, заморожених до температури  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , через 30–40 хвилин спостерігаються значні втрати хлорофілу, які становлять 50–60%, а також відбувається побуріння ХВО. Під час розморожування ХВО та дрібнодисперсних добавок із них кріогенно заморожених до нижчої температури в середині продукту (до  $-35\text{...}-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), втрати хлорофілу не відбуваються. У зв'язку з цим було зроблене припущення, що заморожування ХВО до  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  не приводить до інактивації окиснювальних ферментів (пероксидази, поліфенолоксидази). Крім того, під час розморожування продукту, навпаки, спостерігається збільшення ферментативної активності. Це свідчить про активацію ферментів під час заморожування до температури  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  аналогічно активації ферментів під час теплової обробки. Процеси активації та інактивації окиснювальних ферментів плодів та овочів під час теплової обробки відображені в численних монографіях і навчальних посібниках із біохімії плодів та овочів. Дані щодо впливу заморожування на ферментативну активність плодів та овочів у літературі не виявлені. У зв'язку з цим актуальним є відпрацювання і виявлення умов заморожування, що приводять до інактивації окиснювальних ферментів під час кріообробки ХВО.

У ході модельних досліджень встановлено, що під час кріогенного «шокового» заморожування ХВО з використанням високих та надвисоких швидкостей до температури  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  інактивація окиснювальних ферментів (пероксидази та поліфенолоксидази) не відбувається (табл. 2).

Доведено, що під час заморожування ХВО до  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається активація в 1,3–1,5 разу окиснювальних ферментів. Виявлено, що під час подальшого низькотемпературного подрібнення при отриманні заморожених гомогенних паст у нанорозмірній формі відбувається додаткове збільшення активності окиснювальних ферментів. Активність ферментів при отепленні кріопаст у 3,5–4,0 рази більша активності ферментів у свіжих ХВО (табл. 2). Установлені механізми активації окиснювальних ферментів.

Установлено, що під час кріогенного «шокового» заморожування ХВО з використанням високих швидкостей до температури в продукті  $-35\text{...}-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається повна інактивація окиснювальних ферментів, пов'язана з незворотною денатурацією білкової структури останніх.

Доведено, що під час подальшого дрібнодисперсного подрібнення й отримання паст, а також розморожування активність окиснювальних ферментів не відновлюється (табл. 2). Отримані результати наукових досліджень окиснювальних ферментативних процесів під час криозаморожування та дрібнодисперсного подрібнення ХВО дозволять по-новому поглянути на процеси криообробки та криомеханохімічні процеси в ході розробки криогенних технологій.

Таблиця 2

**Вплив швидкості криогенного «шокового» заморожування ХВО, кінцевої температури всередині продукту та дрібнодисперсного подрібнення на активність окиснювальних ферментів (n=3, P≥0,95)**

Продукт	Активність			
	пероксидази		поліфенооксидази	
	0,01 N розчину йоду	% до вих. сировини	0,01 N розчину йоду	% до вих. сировини
<b>Шпинат (листя)</b>				
Свіжий (вихідна сировина)	25,6	100,0	6,2	100,0
Заморожений до -18 °C	33,2	130,0	9,0	145,1
Кріопаста зі шпинату, замороженого до -18 °C	75,1	300,0	16,2	353,3
Кріозаморожений до -35 °C	0	0	0	0
Кріопаста зі шпинату, замороженого до -35 °C	0	0	0	0
<b>Зелень селери</b>				
Свіжа (вихідна сировина)	13,2	100,0	2,8	100,0
Заморожена до -18 °C	18,6	140,0	4,2	150,0
Кріопаста із зелені селери, замороженої до -18 °C	35,2	304,5	8,1	407,8
Кріозаморожена до -35 °C	0	0	0	0
Кріопаста із зелені селери, замороженої до -35 °C	0	0	0	0
<b>Зелень петрушки</b>				
Свіжа (вихідна сировина)	6,8	100,0	2,4	100,0
Заморожена до -18 °C	9,6	141,2	3,5	145,8
Кріопаста із зелені петрушки, замороженої до -18 °C	20,2	320,6	7,2	329,2
Кріозаморожена до -35 °C	0	0	0	0
Кріопаста із зелені петрушки, замороженої до -35 °C	0	0	0	0

Повна інактивація окиснювальних ферментів у кріозаморожених до температури в продукті  $-35...-40$  °С ХВО та в дрібнодисперсних добавках із них забезпечує більш тривалий строк зберігання, який становить 12 місяців без втрат хлорофілу та інших БАР під час зберігання та розморожування.

Розроблено кріогенні нанотехнології виробництва зеленої лінійки оздоровчих дрібнодисперсних добавок із хлорофіловмісних овочів (листя шпинату, зелень селери та петрушки) з високим вмістом хлорофілу та інших БАР.

Доведено, що дрібнодисперсні заморожені пасти із хлорофіловмісних овочів отримані за кріогенною нанотехнологією, мають рекордний вміст натурального хлорофілу,  $\beta$ -каротину, L-аскорбінової кислоти, фенольних сполук та перевершують за цими показниками відомі світові аналоги та вихідну сировину в 3,0–3,5 рази. Кріопасті із ХВО мають принципово інший, новий хімічний склад, ніж отримані за традиційною технологією, перебувають у нанорозмірній формі, що легко засвоюється організмом людини.

Розроблені технології кріопаст із ХВО пройшли апробацію у виробничих умовах НПП «Кріас Плюс», НВФ «ФІПАР»; розроблено нормативну документацію (ТУ, ТІ, ТТК) на них. Із застосуванням отриманих кріопаст розроблена зелена лінійка оздоровчих продуктів та страв (наносорбети, сиркові десерти, нанопаї, желе, бісквіти, начинки для кондитерських виробів, соуси-дресинги та ін.).

Кріопасті із ХВО та зелена лінійка оздоровчих продуктів і страв здобули визнання світової наукової спільноти під час участі в міжнародних кулінарних конкурсах «Kazan Fire Fest – 2017», «Оттоманська кухня – 2018». Отримано шість золотих медалей, зокрема в номінаціях «За отримання нового покоління оздоровчих продуктів», «За інновації науковців Харківщини у використанні хлорофіловмісних кріодобавок зі шпинату при виготовленні зеленої лінійки оздоровчих продуктів і страв». Розроблені кріопасті й оздоровчі продукти знайдуть свого споживача в багатьох країнах світу.

**Висновки.** Виявлено приховані зв'язані неактивні форми хлорофілу та інших БАР у хлорофіловмісних овочах при розробці кріотехнології оздоровчих продуктів – заморожених дрібнодисперсних кріопаст з використанням процесів кріомеханохімії та кріомеханодеструкції. Установлено, що у ХВО у зв'язаній формі міститься в 3,0–3,5 рази більше хлорофілу, ніж того, що можна екстрагувати зі свіжих овочів. Доведено, що застосування комплексного впливу на ХВО кріогенного «шокового» заморожування та дрібнодисперсного подрібнення приводить до високого ступеня

вилучення із сировини прихованих зв'язаних форм БАР (у 3,2–3,5 разу більше, ніж у свіжих овочах). Розкрито механізм цього процесу.

Установлено, що активність окиснювальних ферментів (пероксидази та поліфенолоксидази) кріозаморожених (із використанням рідкого та газоподібного азоту) з високою швидкістю хлорофіловмісних овочів залежить від кінцевої температури заморожування в середині продукту. Доведено, що заморожування до температури  $-35...-40$  °С приводить до повної інактивації окиснювальних ферментів, а заморожування до  $-18$  °С приводить до збільшення активності в 1,4–1,5 разу.

Розроблено кріотехнології заморожених дрібнодисперсних добавок із ХВО з використанням рідкого та газоподібного азоту. Нанотехнології включають дрібнодисперсне подрібнення в нанорозмірну форму заздалегідь кріозаморожених ХВО. Це приводить до збільшення в 3,2–3,5 разу масової частки хлорофілу та інших БАР і дає можливість використовувати отримані заморожені добавки як натуральні збагачувачі БАР та барвники, натуральні структуроутворювачі, загусники під час отримання оздоровчих продуктів без застосування синтетичних домішок. Проведено апробацію заморожених дрібнодисперсних добавок із ХВО у виробничих умовах.

Доведено, що дрібнодисперсні заморожені пасти із хлорофіловмісних овочів, отримані за кріогенною нанотехнологією характеризуються рекордним вмістом натурального хлорофілу,  $\beta$ -каротину, L-аскорбінової кислоти, фенольних сполук і перевершують відомі світові аналоги та вихідну сировину за цими показниками в 3,0–3,5 разу. Кріопасти із ХВО мають принципово інший хімічний склад, ніж отримані за традиційною технологією, перебувають у нанорозмірній формі, що легко засвоюється організмом людини. Так, масова частка хлорофілу в 100 г продукту складає від 1057 мг (у кріопасті із зелені селери), 1620 мг (у кріопасті із зелені петрушки) до 2320 мг (у кріопасті зі шпинату).

#### Список джерел інформації / References

1. *Global Strategy on Diet, Physical Activity and Health: report of a Joint WHO/FAO/UNU. Expert Consultation.* – Geneva : World Health Organization, 2010.
2. Нанотехнології «NaturSuperFood» для здорового харчування / Р. Ю. Павлюк та ін. – Х. : Факт, 2019. – 487 с.  
Pavluk, R., et al. (2019), *Nanotechnology «NaturSuperFood» for healthy eating [Nanotekhnologii «NaturSuperFood» dlya zdorovogo kharchuvannya]*, Fact, Kharkiv, 487 p.

3. Zhong-Ming, Wu (2017) "Preparation of a chlorophyll derivative and investigation of its photodynamic activities against cholangiocarcinoma", *Biomedicine & Pharmacotherapy*, Vol. 92, pp. 285-292.
4. Buranaosota, J. (2010), "Partial depolymerization of pectin by a photochemical reaction", *Carbohydr. Res.*, Vol. 9. pp. 1205-1210.
5. Хлорофилл + продукты богатые хлорофиллом [Электронный ресурс]. – Режим доступу : <https://edaplus.info/food-components/chlorophyll.html>  
"Chlorophyll + chlorophyll-rich foods" ["Hlorofill produkty bogatyie hlorofillom"], available at: <https://edaplus.info/food-components/chlorophyll.html>
6. Gülay, Özkan, (2015), "Enzyme-assisted extraction of stabilized chlorophyll from spinach", *Food Chemistry*, Vol. 176, pp. 152-157.
7. Maëlle, Derrien, (2017), "Optimization of a green process for the extraction of lutein and chlorophyll from spinach by-products using response surface methodology (RSM)", *LWT–Food Science and Technology*, Vol. 79, pp. 170-177.
8. Leenawaty, Limantara, (2010), "Analysis on the Chlorophyll Content of Commercial Green Leafy Vegetables", *Procedia Chemistry*, Vol. 14, pp. 225-231.
9. Pavlyuk, R., Pogarskaya, V., Cherevko, O., Pavliuk, V., Radchenko, L., Dudnyk, E., et al. (2018), "Studying the complex of biologically active substances in spicy vegetables and designing the nanotechnologies for cryosupplements and nanoproducts with health benefits", *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 4, Issue 11(94), pp. 6-14. DOI: <https://DOI.org/10.15587/1729-4061.2018.133819>.
10. Evans, J. (2016), "Emerging refrigeration and freezing technologies for food preservation", *Innovation and Future Trends in Food Manufacturing and Supply Chain Technologies*, Woodhead Publishing, pp. 175-201. DOI: 10.1016/b978-1-78242-447-5.00007-1.
11. Rodenzo, L.A.E., Sundararajan, S., Solval, K.M., Chotiko, A., Zhang, J., Li, J., et al. (2013), "Cryogenic and air blast freezing techniques and their effect on the quality of catfish fillets", *LWT – Food Science and Technology*, Vol. 54, Issue 2, pp. 377-382. DOI: 10.1016/j.lwt.2013.07.005.
12. Pham, Q.T. (2013), "Freezing time formulas for foods with low moisture content, low freezing point and for cryogenic freezing", *Journal of Food Engineering*, Vol. 127, pp. 85-92. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2013.12.007.
13. James, S.J., James, C. (2014), "Chilling and freezing", *Food Safety Management*, pp. 481-510. DOI: 10.1016/b978-0-12-381504-0.00020-2.
14. Tu, J., Zhang, M., Xu, B., Liu, H. (2015), "Effects of different freezing methods on the quality and microstructure of lotus root", *International Journal of Refrigeration*, Vol. 52, pp. 59-65. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2014.12.015.
15. Tolstorebrov, I., Eikevik, T.M., Bantle, T.M. (2015), "Effect of low and ultra-low temperature applications during freezing and frozen storage on quality parameters for fish", *International Journal of Refrigeration*, pp. 25-35. DOI: 10.1016/j.ijrefrig.2015.11.003.

**Погарська Вікторія Вадимівна**, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрою технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Ключківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: 0674992762; e-mail: [viktoria.pogarskaya@gmail.com](mailto:viktoria.pogarskaya@gmail.com).

**Погарская Виктория Вадимовна**, д-р техн. наук, проф., зав. кафедры технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0674992762; e-mail: viktorija.pogarskaya@gmail.com.

**Pogarskaya Viktoriya**, Doctor of Technical Sciences, Professor, State Prize Laureate of Ukraine, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0674992762; e-mail: viktorija.pogarskaya@gmail.com.

**Павлюк Раїса Юрїївна**, д-р техн. наук, проф., кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: 0977403383; e-mail: ktprom@ukr.net.

**Павлюк Раиса Юрьевна**, д-р техн. наук, проф., кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0977403383; e-mail: ktprom@ukr.net.

**Pavlyuk Raisa**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Honored Figure of Science and Technology in Ukraine, State Prize Laureate of Ukraine, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0977403383; e-mail: ktprom@ukr.net.

**Погарський Олексій Сергійович**, асп., кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: 0677902008; e-mail: valve310@gmail.com.

**Погарский Алексей Сергеевич**, асп., кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0677902008; e-mail: valve310@gmail.com.

**Pogarskyi Aleksey**, Postgraduate student, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0677902008; e-mail: valve310@gmail.com.

**Дудник Катерина Валеріївна**, асп., кафедра технологій переробки плодів, овочів і молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: 0668602984; e-mail: lacost05@ukr.net.

**Дудник Екатерина Валериевна**, асп., кафедра технологий переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0668602984; e-mail: lacost05@ukr.net.

**Dudnyk Ekaterina**, Postgraduate student, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0668602984; e-mail: lacost05@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.: 0508379837; e-mail: ktpptom@ukr.net.

**Котюк Татьяна Валериевна**, асп., кафедра технологій переробки плодів, овочей і молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0508379837; e-mail: ktpptom@ukr.net.

**Kotyuk Tatyana**, Postgraduate student, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0508379837; e-mail: ktpptom@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.: 0958812660; e-mail: ktpptom@ukr.net.

**Лосева Светлана Михайловна**, доц., кафедра технологій переробки плодів, овочей і молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: 0958812660; e-mail: ktpptom@ukr.net.

**Loseva Svitlana**, Assistant professor, Department of Technology Processing of Fruits, Vegetables and Milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska str., 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: 0958812660; e-mail: ktpptom@ukr.net.

DOI: 10.5281/zenodo.3592849

УДК 663.674:637.142.2

## **ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ СТАБІЛІЗАТОРА ДЛЯ М'ЯКОГО МОРОЗИВА НА ОСНОВІ СИРОВАТКИ**

**Г.В. Дейниченко, І.В. Золотухіна, І.М. Беляєва**

*Наведено характеристику стабілізаторів, що використовуються у виробництві структурованих молочних продуктів. Досліджено функціональні властивості концентрату сироваткових білків, отриманого методом ультрафільтрації та ясного порошку з метою встановлення можливості їх використання як стабілізаторів для приготування м'якого морозива на основі сироватки. Зроблено висновок про доцільність спільного використання зазначених стабілізаторів для приготування суміші для м'якого морозива*

---

© Дейниченко Г.В., Золотухіна І.В., Беляєва І.М., 2019