

заморожених ягодах становить від 1,4-2,0 разів, в замороженому наноструктурованому пюре добавка корисних речовин становить від 2-2,5 разів до свіжих ягід. Розроблено кріогенну технологію заморожених ягід і наноструктурованого пюре з використанням рідкого та газоподібного азоту, виявлено закономірності та механізм впливу швидкого кріогенного заморожування на збереженість і витяг біологічно активних речовин ягід і виявлено механізм цього процесу. Розроблено нормативно-технічну документацію на наноструктуроване пюре із ягід (полуниця, вишня, чорна та червона смородина). Проведено промислові випробування в НВП «КРІАС-ПЛЮС» міста Харкова.

#### *Список літератури*

1. Павлюк Р. Ю. Розробка технології консервованих вітамінних фітодобавок і їх використання в продуктах харчування профілактичної дії : дис. ... д-ра техн. наук : 05.18.13 : захищена 16.10.1996 / Павлюк Раїса Юріївна. – Одеса, 1996. – 446 с.

2. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия : монография / Р. Ю. Павлюк [и др.]. – Х. : ХГАТОП ; К. : УГУПТ, 1997. – 291 с.

3. Новые технологии антоциановых добавок : монография / Р. Ю. Павлюк [и др.]. – Х. : ХГУПТ ; К. : Департамент пищ. пром-сти министр. агр. полит. Укр., 2008. – 261 с.

4. Кретович В. П. Биохимия растений / В. П. Кретович. – М. : Высш. шк., 1980. – 447 с.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, Г.В. Носіченко, Ю.П. Какадій, Л.М. Соколова, С.М. Лосева, 2013.

УДК 637.338.4:637.353:544.352.2

**Р.Ю. Павлюк**, д-р техн. наук, проф. (*ХДУХТ, Харків*)

**В.В. Погарська**, д-р техн. наук, проф. (*ХДУХТ, Харків*)

**О.О. Юр'єва** (*ХДУХТ, Харків*)

**Ю.Г. Наконечна**, канд. техн. наук, доц. (*ПУЕТ, Полтава*)

**В.А. Бондаренко** (*ХДУХТ, Харків*)

## **НАНОТЕХНОЛОГІЇ В СИРОРОБНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ, ЗАСНОВАНІ НА ПРОЦЕСАХ ЗАМОРОЖУВАННЯ І НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЇ МЕХАНОДЕСТРУКЦІЇ**

*Розроблено технологію плавлених сирних продуктів, що включає використання комплексного впливу на сировину заморожування і кріомеханодеструкції, спільний вплив яких при підготовці твердих сичугових сирів до плавлення призводить до деструкції параказейнаткальційфосфатного*

комплексу, його механолізу до окремих амінокислот, конформаційних змін молекул білка, що дає змогу виключити застосування солей-плавильників.

*Разработана технология плавленых сырных продуктов, включающая использование комплексного воздействия на сырье замораживания и криомеханодеструкции, совместное влияние которых при подготовке твердых сычужных сыров к плавлению приводит к деструкции параказеинаткальцийфосфатного комплекса, его механолизу до отдельных аминокислот, конформационным изменениям молекул белка, что позволяет исключить применение солей-плавителей.*

*Development of technology of processed cheese products that includes use of complex influence on raw freezing materials and cryomechanical destruction, common influence of which during the preparation of hard rennet cheeses destroys paracaseinatcalciumphosphate complex, its mechanolise to some amino acids, conformation changes of protein molecules that allows exclude application of salts for melting.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Традиційно під час виробництва плавлених сирних продуктів на основі твердих сичугових сирів їх піддають послідовному подрібненню на подрібнювачах, вовчках, млинах та ін. у нативному вигляді до розміру часток 500...1000 мкм [3 ; 4]. Це пов'язано зі складністю будови твердих сичугових сирів, а саме наявністю в них складних важкорозчинних параказеїнаткальційфосфатних комплексів з щільною текстурою, які важко піддаються подрібненню і плавленню без застосування додаткової технологічної обробки, наприклад, без використання солей-плавильників. У даній роботі в якості технологічних прийомів обробки твердих сичугових сирів перед плавленням, спрямованих на дезагрегацію, деструкцію і механоліз поліпептидних ланцюгів, збільшення їх розчинності – пептизації, а також з метою зменшення кількості солей-плавильників використовували інноваційні технологічні прийоми – заморожування і низькотемпературне подрібнення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** При традиційній технології виробництва плавлених сирних продуктів до цієї роботи заморожування і низькотемпературне подрібнення не використовувалися, оскільки відсутні літературні дані з цього питання. Що стосується зниження кількості солей-плавильників, то провідним ученим України та Росії, що займаються розробкою технологій плавлених сирних продуктів вдалося зменшити їх кількість (на 20%) за рахунок внесення в рецептуру додаткових компонентів, структуроутворювачів.

Застосування криогенного подрібнення і процесів механоактивації протягом 25 років вивчалось в рамках наукової школи професора Р.Ю. Павлюк при переробці рослинної сировини в добавки у формі дрібнодисперсних порошків, гомогенних паст, екстрактів із фруктів, ягід, овочів, лікарської та пряно-ароматичної рослинної сировини, продуктів бджільництва, кисломолочних сирів та ін. Уперше у світовій практиці були виявлені нові явища і ефекти, розкриті їх механізми, і показано, що процеси механоактивації та заморожування приводять до істотної деструкції та дезагрегації біологічних комплексів – біополімер-БАР, вивільнення низькомолекулярних БАР із зв'язаного стану у вільний та деструкції самих біополімерів (білків, полісахаридів, целюлози, пектинових речовин) до їх мономерів (амінокислот, цукрів, галактуронової кислоти та ін.), які призводять до ефекту «збагачення» та більш повному вилученню з рослинної сировини низькомолекулярних БАР, таких як: вітаміни, фенольні сполуки, моно- і дисахариди, амінокислоти, розчинні пектинові речовини та ін. [1; 2].

Крім того, є окремі праці вчених України та Росії в цьому напрямку. Показано, що використання процесів механодеструкції, механоактивації при подрібненні полімерів (пластмас, каучуків) призводить до деструкції полімерів, зниження їх молекулярної маси, появі нових функціональних груп, до зміни їх розчинності. Встановлено, що криогенне подрібнення желатину призводить до істотної зміни його вихідних властивостей. Желатин починає розчинятися за кімнатної температури [1; 2]. У харчовій промисловості механізм цих процесів не був виявлений. Дані про вплив заморожування і низькотемпературного подрібнення на якість твердих сичугових сирів при підготовці їх до плавлення в науковій літературі відсутні.

**Мета та завдання статті.** Мета роботи – наукове обґрунтування технології плавлення сирних продуктів із використанням заморожування і криомеханодеструкції для зменшення кількості солей-плавильників.

Для досягнення поставленої мети необхідно вивчити вплив заморожування і криомеханодеструкції твердих сичугових сирів на зміну параказеїнаткальційфосфатного комплексу, трансформацію зв'язаних амінокислот у вільну форму при підготовці твердих сичугових сирів до плавлення.

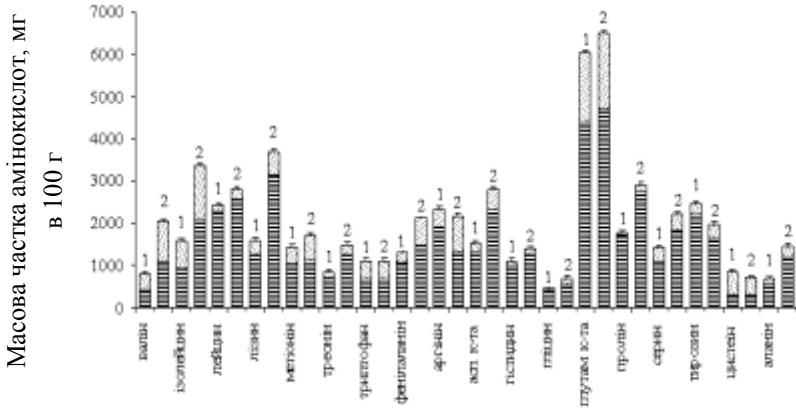
**Виклад основного матеріалу дослідження.** У роботі заморожування здійснювали традиційним способом у холодильній камері або в швидкоморозильному апараті до кінцевої температури



всередині продукту – 18° С. Подрібнення (кріомеханодеструкцію) проводили з використанням низькотемпературного подрібнювача при температурі – 10...– 18° С до розміру часток у декілька разів менше ніж при традиційному подрібненні.

Показано, що при заморожуванні та кріомеханодеструкції відбувається дезагрегація і деструкція ліпопротеїнових комплексів. Показано, що у вихідному сири міститься 23,4 г білка (або зв'язаних амінокислот) (табл. 1).

**Таблиця 1 – Вміст зв'язаних та вільних амінокислот білка твердого сичугового сиру після заморожування і кріомеханодеструкції (n=3, P≥0,95)**

Амінокислота	Зв'язані амінокислоти твердого сичугового сиру				Вільні амінокислоти твердого сичугового сиру			
	у вихід- ному сири, мг в 100 г	після заморо- жування і кріо- механо- деструк- ції, мг в 100 г	% до вихід- ного	збіль- шен- ня до вихід- ного, разів	у ви- хід- ному сири, мг в 100 г	після заморо- жування і кріо- механо- деструк- ції, мг в 100 г	% до ви- хід- ного	збіль- шення до вихід- ного, разів
Валін	450	1080	240,0	2,4	340	960	282,3	2,8
Ізолейцин	920	2100	228,0	2,3	650	1250	192,0	1,9
Лейцин	2300	2550	111,0	1,1	130	250	192,0	2,0
Лізин	1240	3140	253,2	2,5	360	550	153,0	1,5
Метіонін	1040	1120	108,0	1,1	400	600	150,0	1,5
Треонін	710	1240	175,0	1,7	120	240	200,0	2,0
Триптофан	700	700	100,0	1,0	400	400	100,0	1,0
Фенілаланін	1070	1480	138,0	1,4	230	640	278,0	2,8
Аргінін	1910	1300	67,9	-	430	870	202,0	2,0
Аспарагіно- ва кислота	1330	2310	174,0	1,7	200	490	245,0	2,5
Гістидин	1010	1240	123,0	1,2	80	150	188,0	1,9
Гліцин	410	560	137,0	1,4	70	140	200,0	2,0
Глутамінова кислота	4410	4700	107,0	1,1	1620	1790	110,0	1,1
Пролін	1720	2760	160,0	1,6	60	150	250,0	2,5
Серин	1100	1840	167,0	1,7	310	370	119,0	1,2
Тирозин	2210	1630	73,7	-	240	340	142,0	1,4
Цистін	300	300	100,0	1,0	540	420	-	-
Аланін	580	1200	207,0	2,1	90	260	289,0	2,9
УСЬОГО	23410	31250	33,5	1,33	6270	9870	57,4	1,57



**Рисунок – Зміни параказеїнаткальційфосфатного комплексу та трансформація зв'язаних амінокислот білка твердих сичугових сирів у вільну форму під впливом заморожування і низькотемпературної деструкції: 1, 2 – твердий сичуговий сир вихідний (1) та після заморожування і низькотемпературної деструкції (2);  – амінокислоти у зв'язаній формі;  – амінокислоти у вільній формі**

Після обробки сичугового сиру шляхом заморожування та низькотемпературного подрібнення було додатково вивільнено із зв'язаного стану ще 7,9 г зв'язаних амінокислот, тобто амінокислотний склад білка, який пройшов низькотемпературну та механічну обробку інший і загальна кількість зв'язаних амінокислот збільшилась на 33,4 % і складає 31,3 г в 100 г продукту. Показано також, що механічне руйнування білків сприяє збільшенню масової частки вільних амінокислот (в 1,1-1,9 разів) по відношенню до їх вихідної кількості в твердому сичуговому сирі. Частина  $\alpha$ -амінокислот із зв'язаного стану трансформуються у вільні амінокислоти. Так, кількість вільних амінокислот таких як, аланін, валін, фенілаланін, збільшується найбільше і становить 2,8-2,9 разів, кількість проліну і аспарагінової кислоти в 2,5 рази, кількість треоніну, гліцину, ізолейцину, лейцину, гістидину і аргініну збільшується в 1,9-2,0 рази. Найменша кількість вільних амінокислот спостерігалася у глутамінової кислоти, триптофану, серину і цистину (табл.1, рисунок).

Різний ступінь утворення різної кількості амінокислот при механолізі білка пов'язана із специфічністю амінокислотного складу білків сичугових сирів. Механізм цього процесу пов'язаний з підвищеною стійкістю ПККФК до нагрівання, гідролізу кислотами, розчиненню, пептизації, що зумовлюється наявністю в їх складі Ca і P,

які в комплексах з'єднані за допомогою кальцієвих містків, фосфоамідних зв'язків, а також пов'язано із значною кількістю ліпідів, що входять до складу білково-ліпідних комплексів, що гальмує гідроліз білків до окремих амінокислот.

Таким чином, показано, що заморожування і низькотемпературна деструкція твердих сичугових сирів суттєво інтенсифікує процес руйнування білково-ліпідних комплексів і сприяє механічному руйнуванню (механолізу) білків до окремих вільних амінокислот (рисунок), тобто відбувається відщеплення низькомолекулярних сполук – амінокислот. Механізм цього процесу пов'язаний, мабуть, із тим, що при механічному подрібненні в результаті механокрекінгу виникають такі критичні енергетичні напруги в ланках біополімерного ланцюга білка, які призводять до розриву, руйнування пептидних, а також водневих зв'язків, розриву кальцієвих містків і часткового руйнування білкових молекул до вільних амінокислот, тобто відбувається низькотемпературна деструкція, пептизація, і стирання молекул білка сичугових сирів.

У праці вивчено також вплив заморожування і низькотемпературної деструкції на конформаційні зміни молекул білка (об'єм, радіус, радіус ядра, показник заповнення ядра гідрофобними залишками) твердих сичугових сирів при підготовці їх до плавлення за допомогою методу лауреата Нобелівської премії Е.Г. Фішера (табл. 2; 3).

**Таблиця 2 – Вміст гідрофільних і гідрофобних залишків амінокислот у молекулах білка твердого сичугового сиру після заморожування і низькотемпературної деструкції (n=3, P≥0,95)**

Амінокислота	Масова частка зв'язаних амінокислот білка, %		Ступінь гідрофобності, ΔF кДж/моль	Ступінь гідрофобності зв'язаних амінокислот білка (ΔF кДж/моль)	
	вихідний твердий сичуговий сир	твердий сичуговий сир після заморожування і низькотемпературної деструкції		вихідний твердий сичуговий сир	твердий сичуговий сир після заморожування і низькотемпературної деструкції
1	2	3	4	5	6
Гідрофільні залишки амінокислот					
Аланін	2,48	3,84	3,05	7,56	11,71
Аргінін	8,16	4,16	3,05	24,89	12,69
Цистеїн	1,28	0,96	2,71	3,47	2,60
Глутамінова к-та	18,84	15,04	2,50	47,10	37,60

Продовження табл. 2

1	2	3	4	5	6
Аспарагінова к-та	5,68	7,39	2,26	12,84	16,70
Треонін	3,03	3,97	1,84	5,58	7,30
Серин	4,7	5,89	0,17	0,80	1,00
Гліцин	1,75	1,78	0,0	0	0
Сума:	45,92	43,03		102,24	89,60
Гідрофобні залишки амінокислот					
Валін	1,92	3,46	7,06	13,55	24,43
Ізолейцин	3,93	6,72	12,4	48,73	83,33
Лейцин	9,82	8,16	10,10	99,18	82,42
Лізин	5,3	10,05	6,27	33,23	63,01
Метіонін	4,44	3,58	5,45	24,20	19,51
Триптофан	3,0	2,24	12,50	37,50	28,0
Фенілаланін	4,57	4,74	11,10	50,73	52,61
Гістидин	4,31	3,97	5,85	25,21	23,22
Пролін	7,35	8,83	10,85	79,75	95,80
Тирозин	9,44	5,22	12,00	113,28	62,64
Сума	54,08	56,97		525,37	534,97
Гідрофільні та гідрофобні залишки амінокислот					
Сума	100,0	100,0		627,61	624,57
Відношення суми гідрофільних до суми гідрофобних залишків амінокислот	0,85	0,76			

Сутність методу заснована на визначальній ролі гідрофобних взаємодій у формуванні білкової молекули, а саме утворення компактного тіла – молекули з гідрофобним ядром і гідрофільною поверхнею. Е.Г. Фішером встановлено, що знаючи загальне число амінокислотних залишків в ядрі молекули і відношення полярних залишків до неполярних, можна передбачити форму молекули, яка може бути сферичною, у вигляді еліпсоїда, надмолекулярної структури, що має принципове значення для функціонування білка, його агрегації.

Показано, що при заморожуванні та низькотемпературній деструкції паралельно з деструкцією частини білка до окремих амінокислот і простих пептидів відбувається зменшення в молекулах білка масової частки гідрофільних залишків амінокислот ( $C_n$ ), збільшення гідрофобних залишків ( $C_{nn}$ ) і зменшення співвідношення між ними ( $C_n / C_{nn}$ ) (табл. 3).

**Таблиця 3 – Порівняльна характеристика білкових молекул вихідного та замороженого і низькотемпературно подрібненого твердого сичугового сиру**

Показник	Твердий сичуговий сир	
	вихідний	після обробки
Вміст полярних залишків амінокислот, $C_p$ , %	45,92	43,03
Вміст неполярних залишків амінокислот, $C_{np}$ , %	54,08	56,97
Співвідношення $C_p / C_{np}$	0,85	0,76
Радіус молекули, $r_o$ , мкм	$0,2265 \cdot 10^{-2}$	$0,2474 \cdot 10^{-2}$
Радіус ядра молекули, $r$ , мкм	$0,1765 \cdot 10^{-2}$	$0,1974 \cdot 10^{-2}$
Об'єм молекули, $V$ , мкм <sup>3</sup>	$0,04 \cdot 10^{-6}$	$0,08 \cdot 10^{-6}$
Показник заповнення ядра молекули гідрофобними залишками, $b$ (за графіком)	0,90	0,45
Форма білкової молекули	вигнутий еліпсоїд ( $b > b_s$ )	надмолекулярні структури ( $b < b_s$ )

Встановлено, що у порівнянні з вихідною сировиною при заморожуванні та низькотемпературному подрібненні масова частка гідрофільних ГФЛ залишків АК в 100 г білка зменшується на 6,3% і паралельно збільшується масова частка гідрофобних (ГФ) АК на 5,3% (табл. 2). Крім того, змінюється співвідношення між гідрофільними і гідрофобними залишками з 0,85 до 0,76. Отримані результати дали можливість провести порівняння розміру і форми білкових молекул твердого сичугового сиру вихідного і після заморожування і низькотемпературної деструкції у відповідності з теорією Е.Г. Фішера (табл. 3.).

Встановлено, що заморожування і кріомеханодеструкція призводять до збільшення радіусу, обсягу білкової молекули, радіусу її ядра, а також до зменшення показника заповнення ядра гідрофобними залишками. Крім того, змінюється форма білкових молекул. Так, радіус білкової молекули твердого сичугового сиру замороженого та низькотемпературного подрібненого збільшується на 9,2% радіуса і складає  $0,2265 \times 10^{-2}$  мкм (у порівнянні з  $0,2474 \times 10^{-2}$  мкм), а її обсяг – більше в 2 рази і становить  $0,08 \times 10^{-6}$  мкм<sup>3</sup> (в порівнянні з  $0,04 \times 10^{-6}$  мкм<sup>3</sup> у вихідному сиру). При цьому збільшується радіус ядра молекули в 1,1 рази і одночасному зменшується в 2 рази показника заповнення ядра гідрофобними залишками (в 2 рази).



У відповідності з теорією Е.Г. Фішера, молекули вихідного твердого сичугового сиру мають вигляд еліпсоїдів, а після заморожування і кріомеханодеструкції набувають вигляду надмолекулярних структур (табл. 3.)

Це сприяє збільшенню доступності, розчинності, пептизації білкових молекул при підготовці твердих сичугових сирів до плавлення та отримання однорідної текучої сирної маси. Проведено модельні експерименти зі встановлення мінімальної кількості солей-плавильників, які потрібно вводити в сирну масу при підготовці їх до плавлення. Кількість внесених солей-плавильників становила 2%. Встановлено, що комплексне використання заморожування та кріомеханодеструкції дозволяє не тільки зменшити кількість солей-плавильників, а взагалі їх виключити.

Зазначені технологічні прийоми заморожування та кріомеханодеструкції були використані при розробці технології плавлених сирних продуктів (сирно-овочевих начинок для кондитерських виробів «ПанКейк», сирних соусів-дресингів), пастоподібних плавлених сирів.

**Висновки.** На підставі проведених теоретичних та експериментальних досліджень науково обґрунтовано та розроблено технологію плавлених сирних продуктів, що включає використання комплексного впливу на сировину заморожування та низькотемпературної деструкції, спільний вплив яких при підготовці твердих сичугових сирів до плавлення призводить до деструкції параказеїнаткальційфосфатного комплексу, конформаційних змін молекул білка, що дає змогу виключити застосування солей-плавильників та отримати гомогенну сирну масу.

Встановлено, що заморожування та низькотемпературне подрібнення твердих сичугових сирів призводить до додаткового вивільнення із зв'язаного стану 33,4% зв'язаних амінокислот булку, загального збільшення амінокислот, що знаходяться у зв'язаному та у вільному стані відповідно в 1,3 та 1,6 раз. При цьому збільшення масової частки окремих амінокислот білка, що знаходяться у вільному стані складає до 2,5 раз, амінокислот у вільній формі до 2,9 раз по відношенню до вихідної сировини (твердих сичугових сирів до заморожування).

Встановлено, що заморожування і низькотемпературна деструкція твердих сичугових сирів при їх підготовці до плавлення призводить до зменшення співвідношення полярних і неполярних залишків амінокислот (з 0,85 до 0,76), конформаційних змін молекул білка: збільшення в 2 рази об'єму білкової молекули, радіусу (на 9,2 %),

радіусу її ядра (на 11,8 %), зменшення в 2 рази показника заповнення ядра молекули гідрофобними залишками, а також, відповідно до теорії Е.Г. Фішера, до зміни форми молекул білка.

Кінцевим результатом роботи є те, що розроблено технологію, технологічні схеми та рецептури плавлених сирних продуктів без застосування солей-плавильників (сирно-овочевих начинок для кондитерських виробів «ПанКейк», сирних соусів-дресингів, пастоподібних плавлених сирів). Розроблено нормативну документацію на начинки сирно-овочеві для кондитерських виробів «ПанКейк» (ТУУ 15.5-015566330-275:2012) та сирні соуси-дресинги (ТУУ 15.5-01566330-259:2010), проведено апробацію у виробничих умовах ТОВ ВКГ «Лісова казка», АТЗТ «Хладопром», СУП «Полнос ЛТД», ТОВ «Укрмолпродукт» (м. Дубно).

Нові види сирно-овочевих начинок для кондитерських виробів «ПанКейк» впроваджені в серійне виробництво ТОВ ВКГ «Лісова казка» (Харків). Економічний ефект від впровадження 1 т. сирно-овочевих начинок для кондитерських виробів «ПанКейк» становить 1,949 тис. грн (у цінах на 15.06.2012 р.).

#### *Список літератури*

1. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия : монография / Р. Ю. Павлюк и др. – Х. ; К., 1997. – 285 с.
2. Павлюк Р. Ю. Нове покоління молочних продуктів у підвищенні імунітету / Р. Ю. Павлюк // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі : зб. наук. пр. : у 2 ч. – Х. : ХДУХТ, 2003. – Ч. 1 – С. 93–99.
3. Баркан С. М. Плавленые сыры : учеб. пособие / С. М. Баркан, М. Ф. Кулешова. – М. : Пищевая пром-сть, 1967. – 283 с.
4. Katarzyna K. Czynniki kształtujące teksturę serów topionych / K. Katarzyna // ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość. – 2008. – № 3 (58). – S. 5–17.

Отримано 01.02.2013. ХДУХТ, Харків.

© Р.Ю. Павлюк, В.В. Погарська, О.О. Юр'єва, Ю.Г. Наконечна, В.А. Бондаренко, 2013.