

Розділ 2. Низькотемпературна безвідходна технологія сублімованих продуктів з вуглеводовмісної сировини

Попередні матеріали переконливо свідчать про те, що існуючі високотемпературні технології перероблення рослинної сировини (в тому числі стерилізація та пастеризація) призводять до втрат значної кількості вітамінів, поліфенольних речовин, білку та інших фізіологічних сполук, що належать до есенціальних чинників харчування.

Зокрема, вітамін С руйнується на 90...95%, вітамін А – на 45...55% [1-5], білки внаслідок деструкції і утворення білково-крохмальних комплексів втрачають здатність до розщеплення в організмі [6] тощо. Таким чином, потенційні можливості рослинної сировини як джерела фізіологічно цінних речовин при традиційних теплових технологіях не реалізуються.

Водночас дослідження, виконані в лабораторії Інституту вітамінології МОЗ колишнього СРСР, показали, що дія вітамінів, особливо С, В₁, В₂, В₆ при нерегулярному їх введенні в організм значно знижується [2]. Так, якщо їх уживати один раз на тиждень у відповідно збільшеній кількості, то дія вітаміну В₁ зменшується в 2 рази, В₂ і В₆ – у 4 рази, а вітаміну С – у 6...8 разів.

У зв'язку з цим відсутність або нестачу вітамінів протягом якогось часу не можна компенсувати споживанням їх навіть у великих кількостях в інші періоди, наприклад улітку. Всі біологічно активні речовини необхідно вживати регулярно і в достатніх кількостях. Передусім це стосується аскорбінової кислоти, нестача якої в харчуванні людини призводить, за даними японських учених, до ракових захворювань. Поряд з цим, аскорбінова кислота є антиоксидантом, здатним нейтралізувати руйнівну дію вільних радикалів, що безперервно утворюються в організмі людини внаслідок постійного внутрішнього радіоактивного опромінювання [7].

Сьогодні єдиним технологічним прийомом, що забезпечує практично повне збереження біоактивного комплексу рослинної сировини, є її низькотемпературне перероблення та зберігання.

Аналіз тенденцій розвитку переробної промисловості в країнах Західної Європи та Америки показує, що кріогенні технології займають пріоритетне становище при одержанні високоякісних харчових продуктів та добавок із підвищеним вмістом біологічно активних сполук [8]. Згідно з прогнозами спеціалістів, кріогенні технології з часом замінять нині існуючі традиційні теплові способи перероблення харчової сировини.

Кріогенна технологія дає можливість не тільки отримати високоякісні продукти та напівпродукти, а й у разі її реалізації безпосередньо в зоні вирощування сільськогосподарської продукції донести до столу споживача більшу кількість урожаю.

Так, якщо у США до роздрібного покупця доходить до 90% вирощеної продукції, то в нас – близько 40%. Тільки у збиральний період втрати плодоовочевої продукції в Україні складають майже 43% загального обсягу виробництва. Витрати на ліквідування втрат продукції шляхом кріогенного перероблення сировини у 2...3 рази менші, ніж на додаткове виробництво того ж обсягу харчових продуктів.

Відомі кріогенні технології забезпечують: високі швидкості процесу заморожування, що дозволять тривалий час зберігати природні якості продукту; зневоднення, в процесі якого залишаються незмінними біологічно активні речовини; і в разі потреби – подрібнення сухих продуктів [9-13].

Фізична суть та механізм процесу сублімації чистого льоду (замороженої води) в умовах вакууму ще остаточно не вивчені, а існуючі гіпотези та їх експериментальні підтвердження не привели до єдиної думки в цьому питанні. Можна лише зазначити – результати досліджень свідчать, що особливості процесу сублімації чистого льоду в вакуумі властиві і для капілярно-пористих колоїдних тіл, до яких належить рослинна сировина [14].

Практично не розв'язано питання механізму виведення радіонуклідів з живого організму з допомогою кріопорошків. Досі не проводились дослідження кріоперероблення таких видів нетрадиційної сировини, як цукровий буряк, топінамбур, бруньки та лист смородини, амарант тощо. Тим паче немає даних про

біохімічний склад, фізіологічну та радіозахисну дії сублімованих продуктів із цієї сировини. Ці та інші питання зумовили широкий спектр досліджень у даному напрямі [15-26].

Етапи кріогенного перероблення вуглеводмісної сировини показано на рис. 2.1. Допоміжні технологічні операції – приймання сировини, калібрування, миття, очищення та пакування – загальновідомі. Тому предметом наших досліджень стали три основні процеси: заморожування сировини, її сублімаційне сушіння та подрібнення з точки зору їх удосконалення та інтенсифікації.

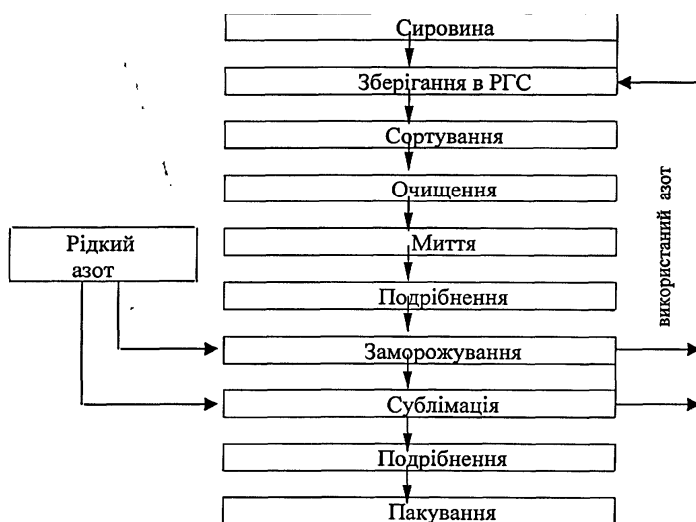


Рис. 2.1. Узагальнена схема технологічних процесів безвідходного низькотемпературного перероблення вуглеводмісної сировини

Процеси заморожування плодовоовочевої сировини, особливості кристалізації вільної води, біохімічні аспекти холодових адаптацій сировини описано у розділі 1.

Цю частину роботи присвячено фізико-хімічним основам низькотемпературного зневоднення рослинної сировини,

інтенсифікації цього процесу та подрібненню отриманих сублімованих матеріалів.

2.1. Фізико-хімічні основи інтенсифікації процесу сублімаційного зневоднення вуглеводмісної сировини

Сублімаційне зневоднення плодоовочевої сировини – це сукупність складних односпрямованих процесів переносу маси та тепла в капілярно-пористих тілах, до яких належать об'єкти наших досліджень [27-30].

На практиці зусилля дослідників цієї проблеми спрямовані на встановлення раціонального технологічного режиму сушіння матеріалів в установці певної конструкції з відомим типом нагрівача. Під раціональним технологічним режимом сублімації розуміються такі значення основних параметрів процесу, котрі забезпечують найвищі якісні показники готової продукції при мінімальній тривалості сушіння [14].

Дослідження показали, що залежно від фізико-хімічних властивостей, вологовмісту та інших характеристик рослинної сировини технологічні режими сушіння можуть істотно відрізнятись один від одного. Виходячи з результатів вивчення тонких зрізів вуглеводмісних матеріалів методом диференційної скануючої мікрокалориметрії, дійшли висновку, що плоди, ягоди, овочі відносяться до матеріалів, режим сушіння яких близький до в'язкісного, тому температура всередині продукту сягає 248...269 К [31-34].

Більш того, серед досліджуваних об'єктів можна виділити такі, що вимагають попереднього заморожування (ягоди), або – ні (плоди, овочі). Та загалом процес сушіння передбачає три обов'язкові операції – заморожування (самозаморожування), власне сублімацію, випаровування залишкової води (досушування).

Попередня підготовка сировини істотно впливає на швидкість і рівномірність сушіння і, як наслідок, – на якість готового

продукту. Тому цю операцію проводили згідно з вимогами технологічних інструкцій.

На підготовчому етапі дотримувались умови до мінімуму скоротити період підготовки і укладання сировини на піддони сублімаційної камери. При калібруванні сировини дотримували вимоги однакових геометричних розмірів і якісної однорідності лише для об'єктів, які сушили цілими.

Об'єктами досліджень служили різні види вуглеводовмісних матеріалів, для яких попередньо вивчили особливості поведінки води при температурах, нижчих нуля. Наведені нижче дані отримано для цукрових буряків: товщина зрізів $34 \cdot 10^{-3}$ м з вихідною вологістю 69...76%. Основна мета експерименту полягає в з'ясуванні впливу режимів заморожування на тривалість сушіння.

Низькотемпературне зневоднення матеріалів та відпрацювання раціональних технологічних режимів для кожного виду сировини проводили на лабораторній установці, що складається з субліматора, десубліматора, системи вакуумування, системи контролю та керування.

Субліматор є основним вузлом установки, у якому безпосередньо відбувається процес заморожування сировини та її зневоднення. Десубліматор призначено для конденсації водяної пари, що виділяється при зневодненні в процесі сублімації. Лабораторна установка розрахована на експлуатацію при температурі 18...40 °С; відносній вологості – не більшій, ніж 80%.

Сублімаційне сушіння проводили згідно з установленими попередньо оптимальними параметрами, а саме: при досягненні в субліматорі тиску 13,3 Па за допомогою регулятора на блоці живлення подавали таку напругу на нагрівач, котра дає можливість отримати питому потужність теплового потоку 800 Вт/м².

Досягнувши температури продукту 273 К (згідно з даними термометру опору «лоток-продукт»), зменшували питому потужність теплового потоку до 400 Вт/м² і проводили процес до досягнення температури 298 К. Цю температуру підтримували регулятором напруги з точністю ± 5 К до встановлення в камері тиску 1,33 Па.

За першим варіантом зразки буряку заморожували до різної глибини льодоутворення зі швидкістю 16 К/хв. При цьому одну партію зразків охолоджували до температури 248 ± 1 К, другу – до стану тверднення води.

Згідно з отриманими результатами, період сублімації буряків при спадаючому енергопідведенні (від 800 до 400 Вт/м²) у зразках, заморожених до стану твердіння, приблизно в 1,5 рази більший і складає 340...355 хв. При заморожуванні зразків до більш низьких температур (248 ± 1 К) період зневоднення зменшується до 230...240 хв.

За другим варіантом досліджень зразки буряку піддавали самозаморожуванню до температури 248 ± 1 К. Для цього в сублімаційній камері встановлювали лотки із шматочками буряків товщиною $34 \cdot 10^{-3}$ м. Вмикали вакуум-насос і відкривали клапан у десубліматор. Через 15 хв. вакуумування десубліматора заливали рідкий азот у теплообмінник і відкривали вакуумний затвор.

Завдяки цьому повітря відкачується із субліматора до досягнення тиску 13,3 Па, що відповідає температурі продукту 243...248 К. Далі процес сушіння ведеться згідно з визначеними попередньо параметрами.

Під час проведення цього дослідження встановлено, що в період заморожування із зразків видаляється до 15% клітинної води. Зразки охолоджуються з достатньо помірною швидкістю (4...5 К/хв.) і рівномірно. Здебільшого при цьому не утворюються великі кристали, які могли б змінити структуру матеріалу.

Такий метод заморожування є вигідним і з точки зору енергетичних витрат, оскільки при кристалізації води в матеріалі відбувається виділення теплоти плавлення льоду, котра в подальшому використовується на сублімацію. Внаслідок цього зменшується тривалість періоду спадаючої швидкості сушіння і загальний час зневоднення в середньому складає 220 хвилин.

На тривалість процесу сублімаційного сушіння при однаковій глибині та швидкості заморожування матеріалу впливає також температура сублімації і температура досушування сублімованого продукту. Так, при температурі сублімації 263...268

К тривалість сушіння зразків складала 240...310 хв., а при 252...255 К – збільшувалась до 400 хвилин. Тобто, при зниженні температури сублімації на 10 К тривалість сушіння зростає в 1,3 рази.

Одним із чинників, що істотно впливають на інтенсифікацію сублімаційного сушіння та визначають техніко-економічні показники сублімаційних установок, є встановлена потужність нагрівачів, оскільки величина початкового потоку суттєво впливає на тривалість зневоднення матеріалів.

Для оцінки цього чинника необхідно визначити залежність тривалості сушіння та інтенсивності масового потоку від величини початкового теплового потоку. Методика оцінки цієї характеристики вимагає сушіння матеріалу при різних величинах початкового теплового потоку до визначеної кінцевої вологості продукту.

На підставі проведених досліджень і аналізу критеріїв, що визначають тривалість сублімаційного сушіння, ми апробували різні технологічні режими зневоднення матеріалів на прикладі цукрового буряку, картоплі, моркви, чорної смородини тощо. Нижче наведено дані, отримані при зневодненні цукрового буряку.

Сублімаційне сушіння проводили при таких режимах: заморожування матеріалу методом зрошування рідким азотом зі швидкістю 16...32 К/хв.; сушіння при початковому питомому тепловому потоці 800 Вт/м², температура зразка в період сублімації 268 К, зниження теплового потоку через 25 хв. до 400 Вт/м² і тривале його підтримування; температура досушування 287±1 К (рис. 2.1).

Наступний режим, аналогічний попередньому, з тими лише відмінностями, що питомий потік поступово зменшується від 800 до 100 Вт/м², а температура досушування складає 300±3 К; самозаморожування матеріалу до 248 К; сушіння при початковому тепловому потоці 800 Вт/м², температура продукту при сублімації 268 К; тепловий потік ступінчасто зменшується; температура досушування 293±3 К (рис. 2.2).

При виборі температури заморожування за всіма дослідженими режимами виходили з того, що, як уже зазначалось,

мінімальна температура плавлення значно відрізняється від максимальної температури тверднення. Це зумовлено тим, що при заморожуванні проміжні евтектичні суміші переохолоджуються, затримуючи подальшу кристалізацію. Тому матеріал треба охолодити до більш низької температури.

На підставі прийнятих у літературі допущень [35] і власних досліджень температуру заморожування визначали згідно з виразом:

$$T_3 = T_{\text{min. пл.}} + T_{\text{г.п.}},$$

де: $T_{\text{г.п.}}$ – гранична температура переохолодження, котра знаходиться в межах 10...14 К.

Сублімаційне сушіння проводили при направленому радіаційному теплопідведенні до отримання продуктів із залишковою вологістю 8...10%.

Із кривих 1 рис. 2.1 – 2.2 видно, що, незалежно від способу заморожування матеріалу, для організації процесу сублімаційного сушіння доцільними є періоди постійного та спадаючого енергопідведення.

Однак, характер зміни температур у період постійного енергопідведення при розглянутих режимах різний, що впливає на тривалість самого періоду сублімації і загалом усього процесу сушіння. Так, при заморожуванні матеріалу способом зрошування рідким азотом на температурній кривій 2 рис. 2.1 наявний період розвитку в зразках зони різкого зниження температури, який відсутній при самозаморожуванні (рис. 2.2).

Більш того, в останньому випадку додатково видаляється частина вільної води уже при зниженні температури матеріалу, що може бути резервом інтенсифікації процесу сублімації. Виділена теплота плавлення використовується в подальшому, зменшуючи витрати енергії в цьому періоді.

Характер зміни температури всередині зразка свідчить, що при самозаморожуванні в період спадаючого енергопідведення дещо зменшується ефективність теплопровідності, що може бути пов'язано зі зміною структури поверхневого умовно-сухого шару під дією вакууму. Порівняння перших двох режимів заморожування вказує на те, що чим тривалішим є період постійного

енергопідведення, тим швидше проходить процес сублімації і тим інтенсивніше відбувається зневоднення матеріалу.

Цікавим виявився той факт, що за всіма режимами сублімаційного сушіння в другій половині періоду постійного енергопідведення після сублімації закристилізованої води температура зразків підвищується і набирає позитивних значень. Це свідчить про додаткове джерело тепла від лотків за рахунок їх нагрівання нижнім рядом нагрівальних елементів. У зв'язку з цим важко виділити на температурних кривих період вакуумного досушування зразків, що ускладнює контроль за окремими етапами зневоднення і може негативно вплинути на якість отриманих продуктів.

Тому виникла необхідність у створенні фізичної та математичної моделей температурного поля при сублімації вуглеводовмісних матеріалів. Їх розроблено у співпраці з кандидатами технічних наук Ю.І. Федоткіним та В.І. Асаулюком [36].

Як відомо, сублімаційне сушіння сировини рослинного походження – це об'ємний процес. На підставі виконаних експериментальних досліджень один із можливих варіантів його ідеалізованої фізичної моделі може мати зональний характер і являти собою об'ємні інтенсивності потоку маси, зумовлені розвитком зон сублімації, що просуваються в глибину об'єкту сушіння [14].

Після заморожування сировини вода, що знаходиться в ній, переходить у кристалічний стан, і тому шар сировини розглядали як заморожену капілярно-пористу матрицю. Якщо піддон, на якому сировина розміщується у сублімаційній камері, суцільний та, в ідеалі, протягом усього процесу зберігається температура нижча, ніж температура танення, то підведення тепла до висушеної сировини здійснюється тільки через її верхню вільну поверхню. В цих умовах через деякий час сировина набуває такої структури. Верхня частина шару сировини, яка лежить вище деякої умовної поверхні, являє собою висушений капілярно-пористий кістяк із мігруючими водяними парами. Вони сублімуються з поверхні замороженої

капілярно-пористої матриці, яка лежить нижче цієї умовної поверхні, дифундуючи до вільної поверхні шару.

Тоді сам процес сублімаційного сушіння складається з декількох «простих» процесів: власне сублімація з мономолекулярного шару поверхні, зона якої переміщується зверху вниз; дифузія сублімованих часток мігруючої води через висушений капілярно-пористий кістяк частини шару сировини від умовної поверхні до вільної; видалення води з вільної поверхні в об'єм сублімацій камери.

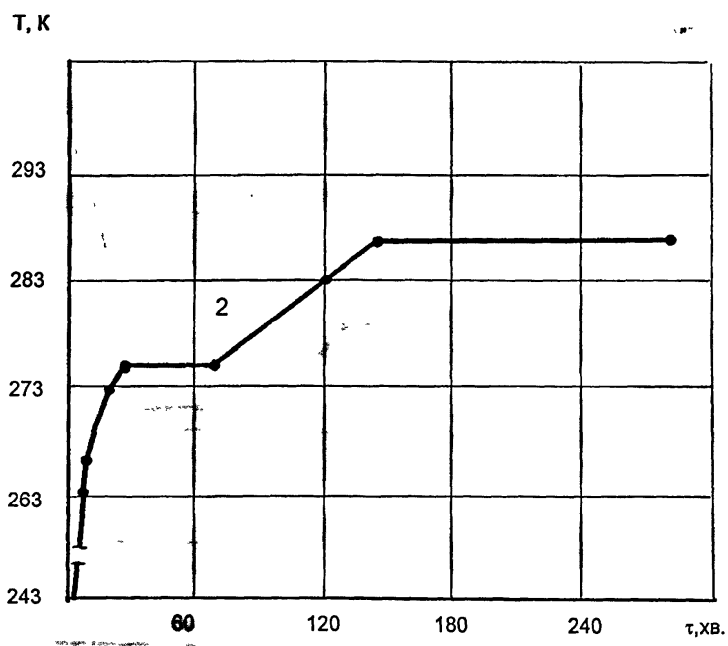
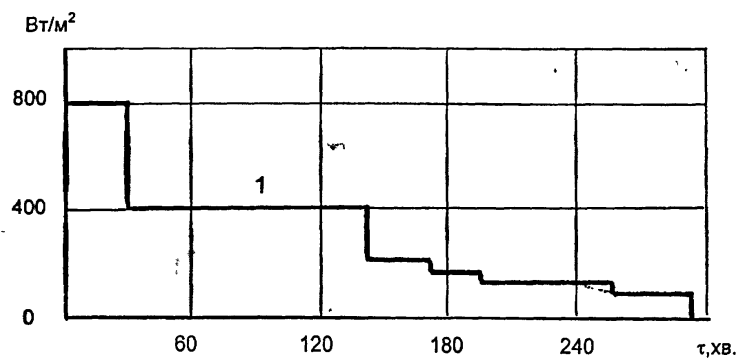


Рис. 2.1. Режим сублімаційного сушіння цукрових буряків: 1 – питомий тепловий потік; 2 – температура матеріалу в центрі шару

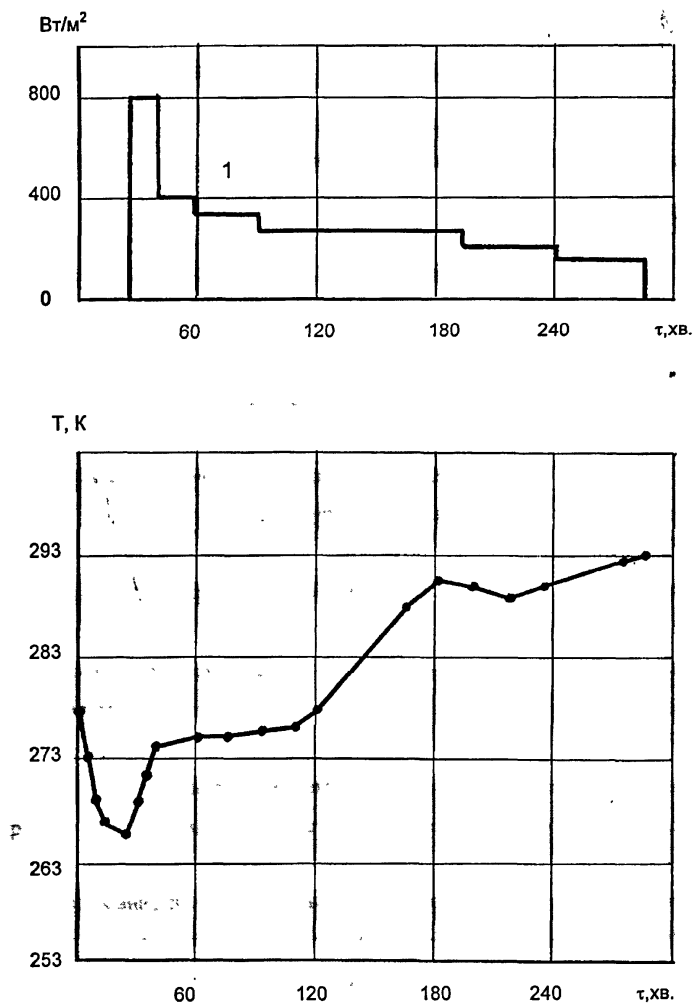


Рис. 2.2. Режим сублимаційного сушіння цукрових буряків (самозаморожування): 1 – питомий тепловий потік; 2 – температура матеріалу в центрі шару

Процес сублімаційного сушіння закінчується, коли в шарі сировини не залишиться кристалічної води, крім зв'язаної.

Якщо піддон, на якому сировина розміщується в сублімаційній камері, є не суцільним, а сігчастим, то підведення тепла до висушуваної сировини відбувається одночасно з верхньої і нижньої поверхонь, які будуть рухатись назустріч одна одній. Процес сушіння завершено, коли ці поверхні збігаються всередині шару, а вся вільна вода залишить шар сировини через обидві поверхні теплопровідності.

Виведене диференційне рівняння [36] перенесення тепла в шарі зневоднюваної сировини з урахуванням теплопровідності в шарі, конвекції і теплопровідності зовнішнього середовища дає змогу одержати аналітичний вираз [36], який описує температурне поле в шарі замороженої сировини при її сублімаційному зневодненні.

Із запропонованих фізичної та математичної моделей можна зробити такі висновки:

- для раціонального ведення процесу сублімаційного сушіння рослинної сировини необхідно забезпечити протягом усього часу ведення процесу температуру піддона, на якому знаходиться сировина, нижчу від температури танення льоду в матеріалі;
- для інтенсифікації процесу сублімаційного сушіння піддони для сировини необхідно робити сігчастими;
- виведене диференційне рівняння приводить до аналітичного виразу для температурного поля в шарі замороженої сировини, за допомогою якого можна визначити кінцеву температуру заморожування конкретного рослинного матеріалу та обґрунтувати температурний режим сублімації закристалізованої води.

2.2. Раціональний технологічний режим сублімаційного зневоднення вуглеводовмісних матеріалів

При організації сублімаційного сушіння в промисловості неминуче виникають проблеми з визначенням раціональних меж режимних параметрів процесу та пошуком рішень, що забезпечували б високі техніко-економічні показники роботи сублімаційних установок при високій якості отриманих харчових продуктів.

Повністю використати в промислових умовах результати досліджень, отриманих на лабораторній установці, неможливо і некоректно. Однак, для з'ясування основних тенденцій процесу і чинників, що впливають на нього, лабораторної установки цілком досить.

У вищеведеному матеріалі встановлено, що за нижню межу температури заморожування сировини доцільно прийняти 240 ± 5 К, а верхньою слугить мінімальна температура плавлення льоду – близько 250 ± 5 К.

Для сублімації закристалізованої води приймаємо на підставі експериментальних даних за температуру нижньої межі процесу мінімальну температуру плавлення льоду (для кожного конкретного виду сировини). Наприклад, для ягід чорної смородини вона складає близько 250 К (частина 2, розділ 2).

Температуру верхньої межі зони сублімації розраховуємо за відомими співвідношеннями [14], виходячи з необхідної умови, що при сублімації допускається плавлення не більше 3% закристалізованої води з метою отримання продукту високої якості і біологічної цінності:

$$T_{\min} = \frac{BW_n^k - AB + 10}{AC - CW_n^k + 1}$$

$W_n^k = W_n^H - 0,3$

де: W_n^k – кількість води, котра повинна зберігатись в твердому стані при $T_{\min}$;

W_n^H – кількість закристалізованої води;

A, B, C – постійні параметри, котрі розраховуються залежно від температури початку кристалізації води.

Кількість закристалізованої води визначаємо за формулою:

$$W_{\text{н}}^H = A + \frac{T_B - 10}{B + CT_3}$$

де T_3 – температура заморожування сировини

$A = 1,002 - 0,106 T_{\text{кр}}$;

$B = 10,673 T_{\text{кр}}^2 - 52,115 T_{\text{кр}} + 59,291$;

$C = 2,3211\% - 13,670 T_{\text{кр}} + 24,865$;

$T_{\text{кр}}$ – температура початку кристалізації води.

Використовуємо результати мікрокалориметричних досліджень стосовно значення температур заморожування і кристалізації води, наприклад у ягодах чорної смородини, і знаходимо, що мінімальна температура, при якій не допускається плавлення льоду, дорівнює:

$$T_{\text{min}} = \frac{14,87 \cdot 0,89 - 0,88 \cdot 14,87 + 10}{0,88 \cdot 12,64 - 12,64 \cdot 0,89 + 1} = 11,6 \approx 12 \text{ K}$$

Тобто, для ягід чорної смородини верхня межа зони сублімації складає $(250 \pm 12) \text{ K}$.

Організацію процесу зневоднення сублімацією доцільно розділити на кілька періодів:

I – визначення і реалізація заданих режимних параметрів; сюди відносяться попереднє оброблення сировини, її заморожування, вакуумування об'єму сублімаційної камери і доведення загального тиску в ній до потрібної величини;

II – час постійного енергопідведення і стабілізації температури поверхні продукту;

III – сублімація замороженої води при постійному або спадаючому енергопідведенні;

IV – видалення залишкової води тепловим досушуванням.

У першому періоді процеси тепло- і масообміну швидкоплинні. Зміни маси матеріалу при цьому незначні. В другому періоді, що характеризується стабілізацією температури поверхні матеріалу, необхідно створити такий тепловий потік, при якому складова швидкості молекул, нормальна до поверхні, була б достатньою для подолання сил міжмолекулярного зчеплення і опору навколишнього середовища. Водночас та частина молекул, що спроможна знову повернутись на поверхню твердої фази, повинна бути мінімальною.

Дослідження процесу сушіння матеріалу до кінцевої вологості близько 10% проводили при різних початкових значеннях теплових потоків і зменшенні тиску від 13,3...12,0 Па до 5,33...1,33 Па.

Для спостереження за ходом процесу знімали термограми і криві кінетики сушіння ягід чорної смородини.

У період постійного енергопідведення, незалежно від величини початкового теплового потоку, температура поверхні об'єкта становила 290 ± 3 К. Її підвищення в цей час унеможливлювало б стабілізацію необхідної температури сублімації при заданій товщині шару матеріалу. Воно перешкоджало б також ефективному веденню процесу в зв'язку з утворенням на поверхні матеріалу сухої плівки, оптичні властивості якої лімітують інтенсивність віддачі води, що призводить у подальшому до перегрівання об'єкта сушіння.

Для якісної характеристики інтенсивності процесу сушіння в даний період визначали емпіричні коефіцієнти масовіддачі в діапазоні значень початкового питомого теплового потоку від 1,3 до 6,3 кВт/м². Характер залежності коефіцієнту масовіддачі від величини початкового питомого теплового потоку ілюструється на рисунку 2.3. З кривої рисунка видно, що значення коефіцієнта масовіддачі в діапазоні 1,3...5,0 кВт/м зростає від $0,49 \cdot 10^{-5}$ до $4,2 \cdot 10^{-5}$ кг/м² · сПа, що свідчить про можливість поліпшення процесу сушіння в цей період за рахунок використання більш інтенсивного підведення тепла. Подальше зменшення коефіцієнту масовіддачі свідчить, що зростання величини питомого теплового потоку понад

5 кВт/м² уже не приводить до підвищення інтенсивності сублимації, а лише сприяє небажаному плавленню льоду, порушуючи основні принципи процесу низькотемпературного зневоднення. У період сублимації при зниженому енергопідведенні середній коефіцієнт масовіддачі значно менший, ніж у попередньому періоді, і складає для вибраних режимів $0,2 \dots 0,32 \cdot 10^{-5}$ кг/м сПа. Інтенсивність сушіння в цей час спадає, що пов'язано зі зміною оптичних властивостей поверхневого шару об'єкта.

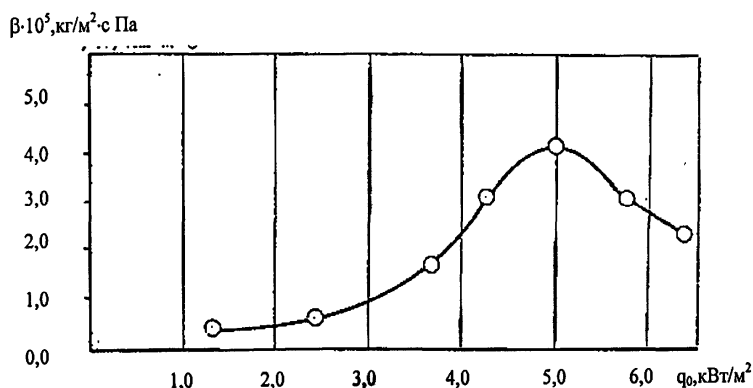


Рис. 2.3. Залежність коефіцієнту масовіддачі для заданого періоду сублимаційного сушіння від величини питомого теплового потоку

Перехід до періоду виділення залишкової вологи досушуванням настає після завершення процесу сублимації, коли об'єкт сушіння являє собою матеріал, пори якого позбавлені льоду. На цей час подача енергії спадає до мінімуму, а інтенсивність проведення процесу залежить від температури нагрівання поверхні матеріалу, його фізико-хімічних та біологічних властивостей.

Ми зробили спробу оцінити вплив температури поверхні матеріалу в період досушування на збереження цінних компонентів чорної смородини, перш за все вітамінів. Результати наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Масова частка вітамінів в ягодах чорної смородини при
різних температурах досушування

Температура, К	Масова частка вітамінів, мг %									
	до сушіння					після сушіння				
	С	Р	В ₂	В ₅	В ₇	С	Р	В ₂	В ₅	В ₇
Контроль	580	2010	0,16	0,93	0,1	-	-	-	-	-
293						539	1930	0,16	0,90	0,1
303						522	1870	0,16	0,88	0,1
313						462	1775	0,14	0,79	0,091

Аналіз табличних даних свідчить, що результати, отримані при температурах 293 і 303 К, дуже мало відрізняються від контрольних. Тобто, з точки зору інтенсифікації процесу при дотриманні умови одержання кінцевого продукту високої біологічної цінності, досушування ягід смородини слід вести при температурах, що не перевищують 313 К.

І останнє – вибір раціонального режиму сублімаційного зневоднення без урахування енерговитрат не може бути остаточним. Тому цей показник визначали при веденні процесу з різною величиною початкового питомого теплового потоку і постійною максимально допустимою температурою поверхні об'єкту сушіння. Енерговитрати складаються із споживаної потужності двигуна вакуум-насоса, витрат електроенергії на сублімацію 1 кг замороженої води, витрат електроенергії на десублімацію 1 кг випаруваної води.

Результати, зображені на рис. 2.4, вказують на існування раціональної межі питомого теплового потоку, при якій енерговитрати мінімальні, – в даному випадку це 5 кВт/м².

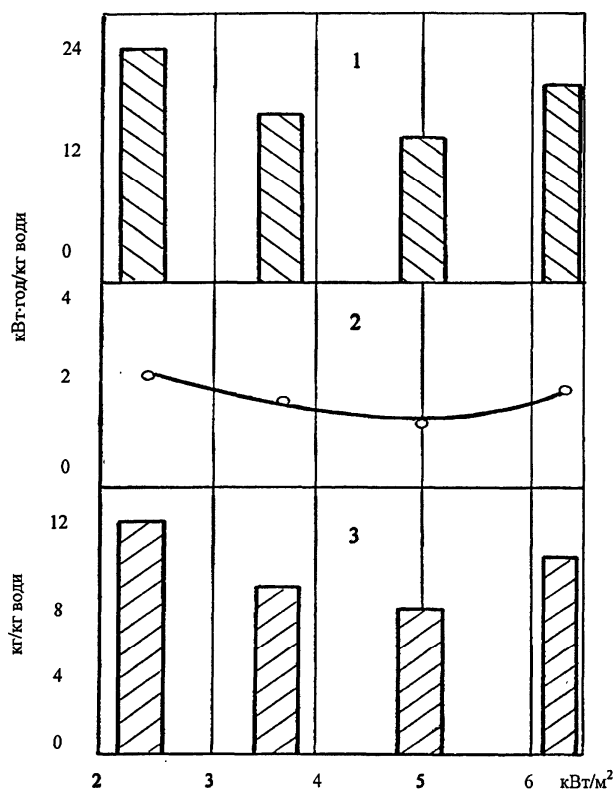


Рис. 2.4. Енерго- та ресурсовитрати при сублімації льоду з різною величиною початкового питомого теплового потоку: 1 – споживана потужність двигуна вакуум-насоса; 2 – витрати електроенергії на сублімацію 1 кг льоду; 3 – витрати електроенергії на десублімацію 1 кг випарованої води

2.3. Математична модель процесу досушування рослинних матеріалів після сублімації

Як і будь-який вид сушіння, низькотемпературний характеризується двома періодами: період постійної швидкості, при якому з матеріалу видаляється механічно зв'язана (вільна) вода, кількість якої у свіжій сировині перевищує 80%, а сублімація льоду проходить шляхом поступового заглиблення зони випаровування. Досвід показав: чим більше вологи видаляється в цей період, тим краще зберігаються в готовому продукті всі біокомпоненти.

Період спадаючої швидкості має свої особливості: до його початку сублімацію льоду закінчено, температура матеріалу піднімається вище нуля і досягає температури середовища в сублімаційній камері. В цей період видаляється хімічно зв'язана вода, що не закристалізувалась при заморожуванні сировини. Її кількість залежить від вихідної вологості матеріалу і може становити до 40% (для підв'яленої сировини).

З результатів досліджень, викладених у попередніх розділах, аналізу літературних джерел та власних експериментальних даних очевидно, що особливо великого значення набуває температура процесу в заключний період, коли видаляється хімічно зв'язана гігроскопічна вода та вода набульнявання.

Випаровування з поверхні в цей час зменшується і не може компенсувати кількість тепла, що надходить з теплоносієм. В результаті температура матеріалу підвищується, досягає температури навколишнього середовища, що на заключному етапі при спадаючій швидкості сушіння стає причиною значної деформації структури продуктів, втрати ними здатності до набульнявання, аромату, зміни кольору та смаку.

Глибина цих негативних явищ залежить від температури досушування та тривалості процесу, які, своєю чергою, визначаються текстурою матеріалу, співвідношенням фракцій вільної та зв'язаної води, біохімічним складом тощо.

Нижче наведено результати досліджень низькотемпературного зневоднення кількох видів вуглеводмісної сировини з різною вихідною вологістю, які ілюструють сказане.

Криві зображують зміни температури при сушінні яблук (рис. 2.5), цукрового буряку (рис. 2.6), топінамбуру (рис. 2.7) в об'ємі сублиматора, на поверхні матеріалу і всередині матеріалу [26, 37].

Вихідна вологість яблук 87,8%. Згідно з виконаними попередньо мікрокалориметричними дослідженнями, при такій вологості температурний інтервал кристалізації вільної води знаходиться у межах від 264 до 257 К, а температура сублимації 271...273 К. Ці параметри було покладено в основу технологічного процесу. Тривалість сублимації склала 210 хв. з досягненням залишкової вологості 6,34%. Через кожні 30 хв. заміряли температуру в сублиматорі, на поверхні матеріалу і всередині його. Криві рис. 2.5 показують, що різниця температур на поверхні і всередині матеріалу не перевищує 5 К, завдяки малій товщині нарізаних пластинок яблука (5 мм).

Вихідна вологість цукрового буряку 77,4%. Коренеплоди свіжі. Це свідчить про переважаючий вміст води у вигляді вільної її частки, що підтверджується результатами мікрокалориметричних досліджень: кристалізація води починається при 264 К, а завершується при 255 К; сублимація проходить при 269...277 К. Тривалість сушіння до вологості 6,6% склала 240 хв. Температурні криві рис. 2.6, як у попередньому випадку, показують, що температура на поверхні шматочків буряку (товщиною до 5 мм) змінюється за тим же законом, що і всередині матеріалу. Спочатку вона знижується, що свідчить про самозаморожування об'єкту дослідження при внесенні його в камеру сублиматора; потім підвищується до нуля, окреслюючи період видалення вільної води; і досягає температури оточуючого середовища на етапі видалення зв'язаної води, умовно названого досушуванням. Вільна вода видаляється протягом 2...2,5 год., зв'язана – близько 1,5 год.

Температура, °C

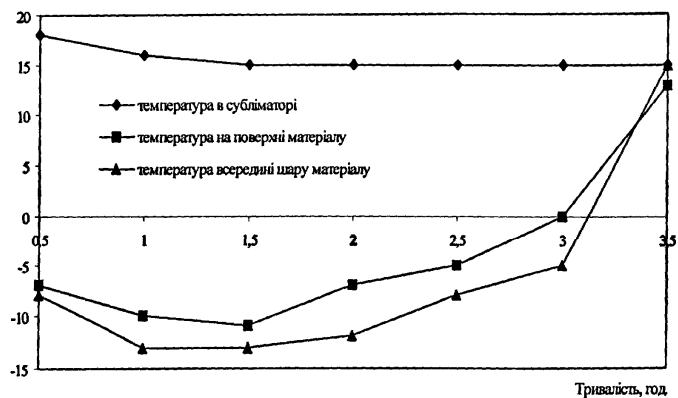


Рис. 2.5. Зміни температури при сублимаційному сушінні яблук

Температура, °C

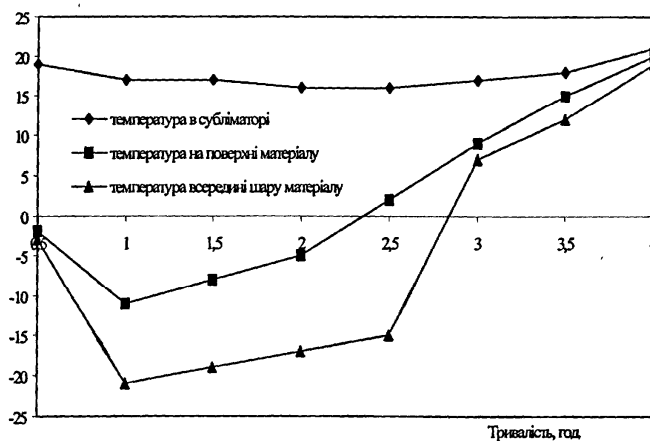


Рис. 2.6. Зміни температури при сублимаційному сушінні цукрових буряків

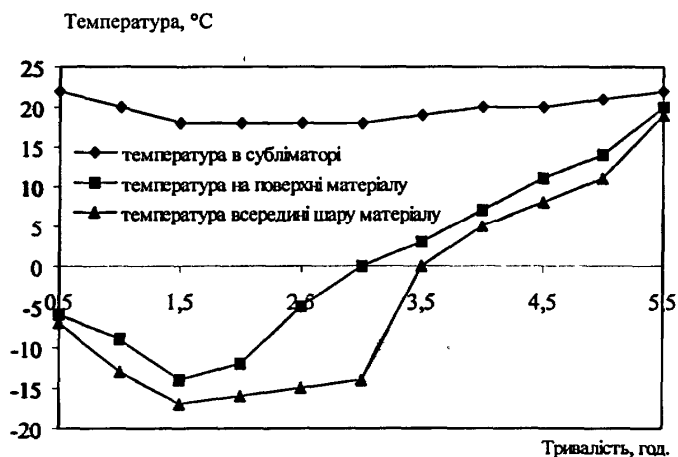


Рис. 2.7. Зміни температури при сублимаційному сушінні топінамбуру

Вихідна вологість третього досліджуваного об'єкта – топінамбуру – 71,9%, тобто значно нижча, ніж у попередніх випадках. Це внесло ряд коректив у процес зневоднення. Температура кристалізації вільної води знизилась до 262...253 К, температура сублимації до 263...271 К (рис. 2.7). Текстура топінамбуру щільніша, містить більше клітковини і більше зв'язаної води. Тому видалення її йде повільніше, загальна тривалість процесу збільшується до 5,5 год., з яких близько 3 год. припадає на досушування.

Результати численних досліджень показали, що в процесі досушування основні компоненти об'єкту сушіння зазнають значних змін не лише якісного, а й кількісного характеру. Так при температурах вище 50 °C, починається денатурація білків, утворення незасвоєваних живим організмом білково-крохмальних комплексів, руйнування вітамінів тощо.

Тому з точки зору отримання сухих продуктів високої якості з підвищеним вмістом біологічно активних сполук необхідно оптимізувати саме другий період видалення води – період досушування. Його можна розглядати як кінцевий етап сушіння, на якому випаровування води повинне проходити у найсприятливіших технологічних та економічно вигідних умовах. Завдяки цьому досягається необхідна залишкова вологість продукту при збереженні високої якості, що гарантує його використання не лише для масового вживання, а й профілактично-оздоровчого харчування.

Найлабільнішим інгредієнтом рослинних матеріалів є вітамін С, який зазнає руйнування вже при кімнатній температурі, а при 50 °С і вище розкладається повністю. Внаслідок цього готовий продукт втрачає один із найважливіших біологічно активних компонентів харчування, необхідний людині в кількостях, що на порядки переважає дози інших вітамінів.

Тому динаміка зміни вмісту вітаміну С при переробленні сировини є одним із найоб'єктивніших показників щадності технологічного режиму до біокомпонентів. Меншою чи більшою мірою вітамін С є у будь-якій вуглеводовмісній сировині – близько 10 мг% у моркві, понад 30 мг% у буряках, 150 мг% у перці тощо.

Та одним із найбагатших джерел цієї біоактивної сполуки є чорна смородина. Причому, вітамін С міститься не лише в її плодах, а й у листі та бруньках, про що свідчать отримані нами експериментальні дані (табл. 6.12).

Таблиця 2.2

Масова частка основних груп вітамінів
у вегетативних органах смородини

Вегетативний орган	Масова частка вітамінів, мг%				
	С	Р	В ₂	В ₅	В ₇
лист	469,0	5020,0	сліди	2,42	0,02
бруньки	544,0	4422,0	0,53	3,54	0,056
ягоди	580,0	2010,0	0,16	0,93	0,1

Результати досліджень переконливо свідчать про високий вміст вітамінів і в листі, і в бруньках смородини. Так, аскорбінової кислоти (АК) в листі смородини, зібраних у жовтні, лише на 19%, а в бруньках на 6% менше, ніж в ягодах. В літературі наводяться дані, що в окремих сортах смородини в різні вегетаційні періоди вміст АК у листі навіть вищий, ніж у ягодах, і надлишок цей може досягати від 10 до 100% [38].

Надзвичайно цінним виявився той факт, що в досліджуваних сортах смородини міститься, як видно з табл. 2.2, значна кількість речовин Р-вітамінної активності, тобто флавонолів, катехинів, лейкоантоціанів тощо. Для даного сорту смородини вміст Р-активних сполук у бруньках в 1,2 рази, а в листі в 2,5 рази вищий, ніж у ягодах. Ці результати узгоджуються з дослідними даними багатьох вчених. Є відомості [39], що у найцінніших за кількістю Р-активних сполук сортів і гібридів смородини вміст вітаміну Р у корі склав 10000 мг%.

Багатство ягід, листя та бруньок чорної смородини на вітаміни С і Р робить її надзвичайно цінним джерелом для виробництва продуктів оздоровчого та профілактичного призначення, зокрема радіопротекторної дії. Природна комбінація цих вітамінів має виключно високу фізіологічну активність, вони спільно беруть участь у процесах біологічного окислення [40].

Відзначено синергізм дії Р-активних речовин і аскорбінової кислоти. Саме цим пояснюється висока ефективність біологічної дії природних джерел вітаміну С – продуктів рослинного походження, особливо чорної смородини, у яких йому завжди є супутнім вітамін Р, що сприяє засвоєнню і накопиченню аскорбінової кислоти в тканинах та органах.

Тому оптимальні значення основних параметрів, що характеризують процес досушування, – залишкової вологості і якісних показників – визначали за динамікою видалення зв'язаної води з ягід смородини і на підставі отриманих даних запропонували математичну модель процесу досушування вуглеводвмісної сировини [41].

Досушування ягід чорної смородини проводили в сублімаційній камері до залишкової вологості 10% в діапазоні температур 293...353 К. На цей період сублімацію, як уже зазначалось, завершено і об'єкт дослідження є матеріалом певної вологості з порами, позбавленими льоду. Подачу енергії скорочували до мінімуму, тиск у камері зменшили з 13,3 до 5,33 Па.

Тривалість процесу на етапі досушування залежить від температури нагрівання поверхні об'єкта, котра визначається фізико-хімічними і біохімічними його властивостями. Так, запланована залишкова вологість продукту (10%), згідно з отриманими нами даними, досягається за 170 хв. при 293 К; за 120 хв. – при 303 К; за 180 хв. – при 313 К; за 60 хв. – при 323 К і т.д., і за 35 хв. – при 353 К.

Поряд із визначенням вологості для кожного із досліджуваних режимів досушування в отриманому продукті встановили вміст вітаміну С фотоколориметричним методом.

При обробленні експериментальних даних отримано лінійне рівняння регресії загального виду

$$y = ax + b \pm c.$$

Виконані на ПЕОМ розрахунки дали можливість отримати значення коефіцієнтів a , b , c та коефіцієнтів кореляції для всіх значень вологості матеріалу, вмісту в ньому вітаміну С в інтервалі досліджуваних температур (293...353 К).

Оброблення експериментальних даних за методом найменших квадратів привело до рівняння визначення вмісту вітаміну С в матеріалі, залежно від температури та тривалості його досушування

$$y = (898,5 - 8,039 \cdot t) - (1,286 + 0,0139 t) \tau, \text{ мг \%}$$

та рівняння визначення вологості при відповідних параметрах

$$y = (52,75 - 0,546 \cdot t) - (0,275 + 0,00297 t) \tau, \text{ \%}$$

Оскільки поведінка вітаміну С, за експериментальними даними, не дала можливості використати котрусь із відомих формул, на підставі аналізу результатів досліджень та перевірки різних варіантів кінетичних формул зроблено припущення, що можливі перетворення вітаміну С в процесі досушування рослинних матеріалів доцільно описати формулою:

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{dC}{d\tau} = -k \cdot c^{-\alpha}$$

де: C – концентрація вітаміну С в сировині, мг%;

K – коефіцієнт, що характеризує швидкість розкладання вітаміну С;

α – числовий коефіцієнт, $\alpha > 0$.

Розв'язок рівняння можна подати у вигляді:

$$C = (C_0^\alpha - \alpha \cdot K \cdot U \cdot V)^{1/\alpha}$$

при $C_0^\alpha - \alpha \cdot K \cdot U \cdot V > 0$; $C = 0$ при $C_0^\alpha - \alpha \cdot K \cdot U \cdot V \leq 0$

Для зручності обчислень змінні U і V нормовано за виразами:

$$U = \frac{t}{50} \quad \text{і} \quad V = \frac{t}{100}$$

Розрахунки показали, що при $\alpha = 0,2$ і $K = C_1 + C_2 \cdot U + C_3 \cdot V + C_4 \cdot U^2$ ($C_1 = 0,13202$; $C_2 = -1,60557$; $C_3 = 0,35527$; $C_4 = 1,83697$), отримуємо адекватну математичну модель розкладання вітаміну С в рослинній вуглеводоємній сировині при низькотемпературному зневодненні на етапі досушування.

Обчислене значення критерію Фішера в декілька разів перевищує необхідну критичну величину (критичне табличне значення критерію Фішера дорівнює 2, а обчислене – 20,36).

Отримана модель вказує на існування граничних температур максимального збереження вітаміну С, що дає змогу визначити

оптимальні значення температури і тривалості процесу досушування.

Друга частина математичної моделі процесу на етапі досушування полягає у врахуванні зміни маси води в досліджуваному об'єкті, оскільки завданням цього етапу і є випаровування зв'язаної води до зумовленої залишкової вологості як гарантії тривалого зберігання сублімованих продуктів.

Порівнюючи експериментальні дані зміни вмісту води в об'єкті залежно від температури і тривалості процесу з теоретичними розрахунками класичної теорії сушіння, враховуючи дотримання необхідних умов при досушуванні рослинної сировини, дійшли висновку, що вміст води у матеріалі має описуватись рівнянням:

$$\frac{d\mu}{d\tau} = -K(\mu - \mu_e)^\beta,$$

де: μ – вологість матеріалу, %;

μ_e – рівноважна вологість матеріалу при заданій температурі, %;

K – коефіцієнт, що характеризує швидкість видалення води з матеріалу при певній температурі;

β – числовий коефіцієнт, зумовлений зміною властивостей матеріалу впродовж досушування.

Величину β у першому наближенні знаходили таким чином. Для певного інтервалу і з певним кроком значень β для кожного значення β визначили коефіцієнти апроксимації функції $K(t)$.

Таким чином, маємо конкретне значення β і $K(t)$. При цих значеннях залежність $\mu(t, \tau)$ описує експериментальні дані з певною похибкою. Значення β вибирають таким чином, щоб ця похибка була мінімальною.

Розв'язавши попереднє рівняння, для визначення μ одержимо вираз

$$\mu = \mu_e + [(\mu_0 - \mu_e)^{1-\beta} - (1-\beta) \cdot K \cdot V]^{\frac{1}{1-\beta}}$$

де: μ_0 – вологість матеріалу на початку досушування, %.

Ґрунтуючись на даних експериментів із зневоднення рослинних матеріалів при досить великій тривалості досушування, для рівноважної вологості одержали рівняння:

$$\mu_e = -0,59 \cdot U + 0,115, \quad \text{де: } U = \frac{t}{50}$$

Розрахунки показали, що оптимальним з точки зору точності даного рівняння є значення $\beta = 0,71$.

Визначення коефіцієнта β проводили так, щоб середньоквадратична похибка апроксимації по всьому масиву експериментальних даних була якомога меншою. В усіх випадках ця похибка виявилась меншою, ніж дисперсія визначення вологості досушуваного матеріалу.

Коефіцієнт K за чистої теорії мав би залежати лише від температури, що й допускалась нами вище. Однак численні розрахунки показали, що вплив температури на процес досушування матеріалу з часом змінюється. Це пояснюється зміною характеристик самого матеріалу впродовж його оброблення.

Тому в формулу для обчислення коефіцієнта K входять температура і час $\left(U = \frac{t}{50}; V = \frac{\tau}{100} \right)$. При заданих значеннях t і τ спочатку обчислюємо $\left(U = \frac{t}{50}; V = \frac{\tau}{100} \right)$, потім знаходимо K за формулою

$$K = \sum_{i=1}^n C_i \cdot U^{P_i} \cdot V^{q_i}$$

Чисельні розрахунки показали, що обрана модель з достатньою точністю описує процес при $n = 11$.

В останньому рівнянні показники p і q – це системи, що виражаються цілими числами, які змінюються залежно від значення i від 0 до 3 (табл. 6.17)

Таблиця 2.3

Значення показників степенів p і q математичної моделі
залежно від i

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P_i	0	1	0	1	2	0	2	1	0	2	1
q_i	0	0	1	1	0	2	1	2	2	3	2

Останнє рівняння можна записати у вигляді поліному двох змінних

$$K = C_1 \cdot U^{P_1} \cdot V^{q_1} + C_2 \cdot U^{P_2} \cdot V^{q_2} + \dots,$$

де: $C_1, C_2, \dots$ – числові коефіцієнти, які мають такі значення (таблиця 2.4).

Таблиця 2.4

Значення числових коефіцієнтів математичної моделі
залежно від i

i	C_i	i	C_i
1	-3,40705	7	-9,46592
2	-0,26630	8	3,54960
3	13,58430	9	5,71921
4	3,16325	10	4,78720
5	3,35737	11	-3,54121
6	-15,93290		

При побудові математичної залежності для визначення коефіцієнта K ми вважали лише такий коефіцієнт формули значимим, при врахуванні якого обчислене значення критерію Фішера, яким оцінювали адекватність формули

$$\mu = \mu_e + \left[(\mu_0 - \mu_e)^{1-\beta} - (1 - \beta) \cdot K \cdot V \right]^{\frac{1}{1-\beta}}$$

зростало.

Для даної адекватної математичної моделі зневоднення рослинних вуглеводовмісних матеріалів на етапі досушування обчислене значення критерію Фішера на порядок переважає необхідну для адекватності критичну табличну величину:

$$F_{\text{обч.}} = 33,64; F_{\text{крит.}} = 1,8.$$

2.3. Підвищення ефекту біологічної дії компонентів сублімованих матеріалів механоактивацією

Згідно зі схемою 2.1, процеси подрібнення є завершальним етапом технологічного процесу низькотемпературного перероблення вуглеводовмісної сировини у харчові продукти підвищеної біологічної цінності.

Більш того, ці процеси є одними із основних у технології харчових біодобавок, оскільки засвоюваність компонентів останніх, а відтак їхній профілактичний, оздоровчий та лікувальні ефекти значною мірою визначаються ступенем дисперсності матеріалу. При отриманні харчових добавок підвищеної біологічної активності процеси подрібнення, пресування, таблетування тощо займають одну із ключових позицій. Саме завдяки цим процесам готові форми харчових біодобавок у різних композиційних сумішах набувають відтворюваних фізико-хімічних та технологічних параметрів, що визначають переважною мірою їхній біологічний ефект [42].

При виборі обладнання для подрібнення досліджуваних матеріалів слід мати на увазі, що диспергування окремих зразків (наприклад інуліновмісних) може супроводжуватись негативними наслідками – деструкцією високополімерів, переходом окремих біокомпонентів у менш стабільну поліморфну форму, що призводить до втрати оздоровчого та лікувального ефектів харчових біодобавок.

Експериментальні дослідження показали також, що отримання порошків із сублімованих плодів, овочів та ягід за допомогою типових технологій практично неможливе, оскільки дисперговані матеріали дуже швидко агрегують, збиваються в грудочки, піддаються високим локальним температурам, які на поверхні робочих органів подрібнювачів досягають сотень градусів за Цельсієм.

Усе це призводить до втрати вітамінів, переходу мінеральних сполук з органічної в неорганічну форму, погіршення засвоюваності біодобавок живим організмом, тобто до істотного погіршення їх якості.

У зв'язку із цим зрозуміла значущість робіт, що стосуються досліджень з виявлення змін фізико-хімічних та технологічних властивостей вуглеводмісних харчових продуктів при їх подрібненні і підборі відповідного обладнання.

Відомо, наприклад [43], що істотні зміни у властивостях лікарських сполук рослинного походження відбуваються при їх спільному подрібненні з полімерами. При цьому, з одного боку, досягається підвищення біодоступності важкорозчинних низькомолекулярних лікарських речовин, а з другого, відкривається можливість отримання пролонгованих препаратів для добре розчинних сполук і таких, що швидко виводяться з організму.

Певною мірою це завдання вирішує розроблений спільно співробітниками Фізико-технічного інституту низьких температур НАН України та Харківської державної академії технології та організації харчування спосіб кріогенного подрібнення сублімованих матеріалів з використанням рідкого азоту [44], котрий дає можливість різко збільшити питому поверхню порошків, їхню

дисперсність, запобігти окисленню і розкладу біологічно активних сполук, попередити агрегацію часток порошку.

Щоправда, цей спосіб потребує значних витрат рідкого азоту (до 5 кг на 1 кг матеріалу), що на даний час може стати гальмівним чинником у його широкому розповсюдженні. Він досить тривалий у часі (45...60 хв.), тому завдання інтенсифікації процесу спонукає до пошуку інших ефективних методів диспергування, які забезпечували б високу якість готових продуктів при одночасній їх економічності.

Вдосконалення технологічних процесів подрібнення викликає необхідність вивчення як теплових, так і електричних явищ, що супроводжують диспергування матеріалів. Водночас серед різних теорій, що використовуються при обґрунтуванні процесів подрібнення сировини біологічного походження, питання тепло- і електрофізики відображено дуже слабо. Відомо лише, що ККД більшості сучасних подрібнювачів менший 3%, тобто майже вся підведена до них енергія переходить у теплоту [45], і що при подрібненні матеріалів спостерігається яскраво виражений процес утворення електричних зарядів [46].

Причому останній ефект підтверджено також і при кріоподрібненні у середовищі рідкого азоту, особливо, якщо диспергуванню піддаються заморожена і несублімована сировина [47].

Вияв електризації вологовмісних матеріалів посилюється зі зниженням температури процесу. Для деяких видів рослинної сировини цей ефект виявився настільки сильним, що різко обмежив ступінь подрібнення.

На сьогодні вважається, що найкращі умови для подрібнення створюються у випадку, коли тривалість впливу робочого органу на матеріал дорівнює або менша від періоду релаксації – часу поступового розсіювання енергії, витраченої на пружку деформацію і переходу її в теплоту [48]. Щоб дотриматись цієї умови, кругову швидкість робочого органу довелося би збільшити до 1000 c^{-1} .

Однак дослідження показали, що вже при швидкості близько 120 c^{-1} у зоні контакту з робочим органом відбувається тривале

підвищення температури до 140...150 °С, що призводить до погіршення якості диспергованих рослинних продуктів.

Зазначені передумови, позитивні результати власних експериментальних досліджень із вивчення ефективності дезінтеграторного подрібнення матеріалів [10, 49-57] визначили напрям пошуку вирішення проблеми подрібнення сублімованих матеріалів з одночасною активацією їх біокомпонентів.

Він ґрунтується на дезінтеграторному диспергуванні сухих продуктів. Для отримання порошків використали лабораторну дезінтеграторну установку, яка складається з таких основних частин: дезінтегратор, система подачі матеріалу, система прийому матеріалу, пульт керування, уловлювач пилу. Оброблення матеріалів засновується на співударі часток матеріалу з пальцями швидкооберткових дисків – роторів, закріплених на валах електродвигунів. Відносна швидкість пальців роторів, що обертаються в протилежному напрямі, сягає 200 м/с. Продуктивність дезінтегратора залежить від властивостей сировинних матеріалів, швидкості обертання роторів, і з її зменшенням зростає [58-61].

Встановлена відмінність у подрібненні дисперсних мінералів та сублімованих продуктів [62, 63, 64] полягає загалом у тому, що в першому випадку значна частина енергії витрачається на пружно-пластичні деформації і подолання зовнішнього тертя. При диспергуванні пружно крихких сублімованих продуктів енергія витрачається в основному на корисну роботу подолання поверхневих сил зчеплення, що супроводжується появою нових поверхонь. Тому енерговитрати в останньому випадку значно знижуються і не перевищують 3...5 кВт·год/т. Таким чином, ефективність процесу подрібнення зростає зі зменшенням пружних властивостей матеріалу.

2.3.1. Спектроскопічне дослідження механоактивованих сублімованих матеріалів. Подрібнення сублімованих продуктів проводили у повітряному середовищі при кімнатній температурі. Седиментаційний аналіз зразків показав, що вже в результаті

одноразового помелу доля часток розмірами 80...100 мкм складає 80...84% загальної маси.

Максимальний розмір часток – 90...105 мкм, що відповідає вимогам дисперсності до порошкоподібних харчових продуктів. Порошки отримували також із сублімованого зерна амаранту. Умови механоактивації засобами подрібнення практично виключають можливість її безпосереднього спостереження. Тому інформацію щодо характеру активаційних процесів при подрібненні отримали за даними спектроскопічних досліджень.

Подрібненню піддавали сублімовані матеріали різних видів плодовоовочевої сировини (рис. 2.8):

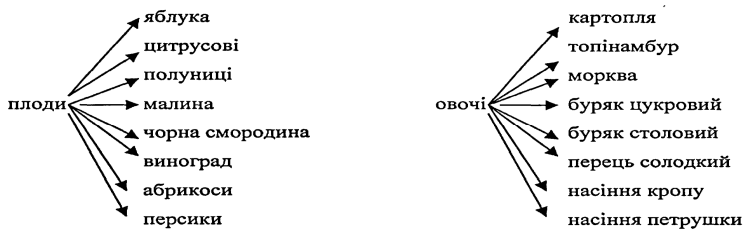


Рис. 2.8. Спектр подрібнених сублімованих матеріалів

На рис. 2.9 наведено спектри комбінаційного розсіювання з лазерним збудженням в області від 2800 до 3700 см^{-1} для сублімованих ягід чорної смородини. В КР-спектрах контрольного зразку в області 3600 см^{-1} спостерігаються смуги, що відповідають вільним групам О-Н. В області 3500...3400 см^{-1} спостерігаються смуги, що відповідають вільним групам О-Н. Смуги в області 3500...3400 см^{-1} можна віднести до коливань вільних груп N-H первинних та вторинних амінів та амідів, а також до груп О-Н, включених до водневих зв'язків.

Групу смуг в інтервалі 3460...3070 см^{-1} варто приписати коливанням N-H амінів та амідів, включених до водневих зв'язків. Смуга близько 3000 см^{-1} характерна для коливань С-Н ароматичних сполук, а смуги близько 2900 та 2800 см^{-1} – для коливань метильних та етильних груп.

Для контрольного зразку описано також спектри коливань в області $1800 \dots 600 \text{ см}^{-1}$. Рисунок цих спектрів не наведено, оскільки для механоактивованих порошків в цій області не виявлено істотних змін, порівняно з контрольним зразком. Так, смуги в області $1780 \dots 1600 \text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ для кетонів, альдегідів, карбонових кислот і амідів, а в області $1700 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ – коливанням $\text{C}-\text{C}$ ароматичних сполук і $\text{C}=\text{N}$.

Деформаційним коливанням $\text{N}=\text{H}$ для амінів, амідів можна приписати смуги в області $1650 \dots 1450 \text{ см}^{-1}$, а деформаційним коливанням $\text{C}-\text{H}$ при SP^3 -гібризованому атомі вуглецю – смуги в області $1450 \dots 1300 \text{ см}^{-1}$. До деформаційних коливань $\text{O}-\text{H}$ і валентних коливань $\text{C}-\text{N}$ відносяться смуги в області $1300 \dots 1250 \text{ см}^{-1}$, а в області $1300 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$ – до деформаційних коливань зв'язку $\text{C}-\text{O}$ для простих ефірів, кислот, та коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$.

Коливання груп ароматичного заміщення (деформаційні коливання зв'язку $\text{C}-\text{H}$) і деформаційні коливання $\text{N}-\text{H}$ для $\text{R}-\text{NH}_2$ відповідають коливанням в області $900 \dots 690 \text{ см}^{-1}$.

В спектрах сублімованих порошків, отриманих при одноразовому помелі в дезінтеграторі, збільшується інтенсивність зростання числа $\text{O}-\text{H}$ груп, включених до водневих зв'язків. При збільшенні числа помелів до двох (рис. 2.10) зростає число смуг і їхня інтенсивність в області $3400 \dots 3100 \text{ см}^{-1}$, що відповідає збільшенню числа груп NH , включених до водневих зв'язків.

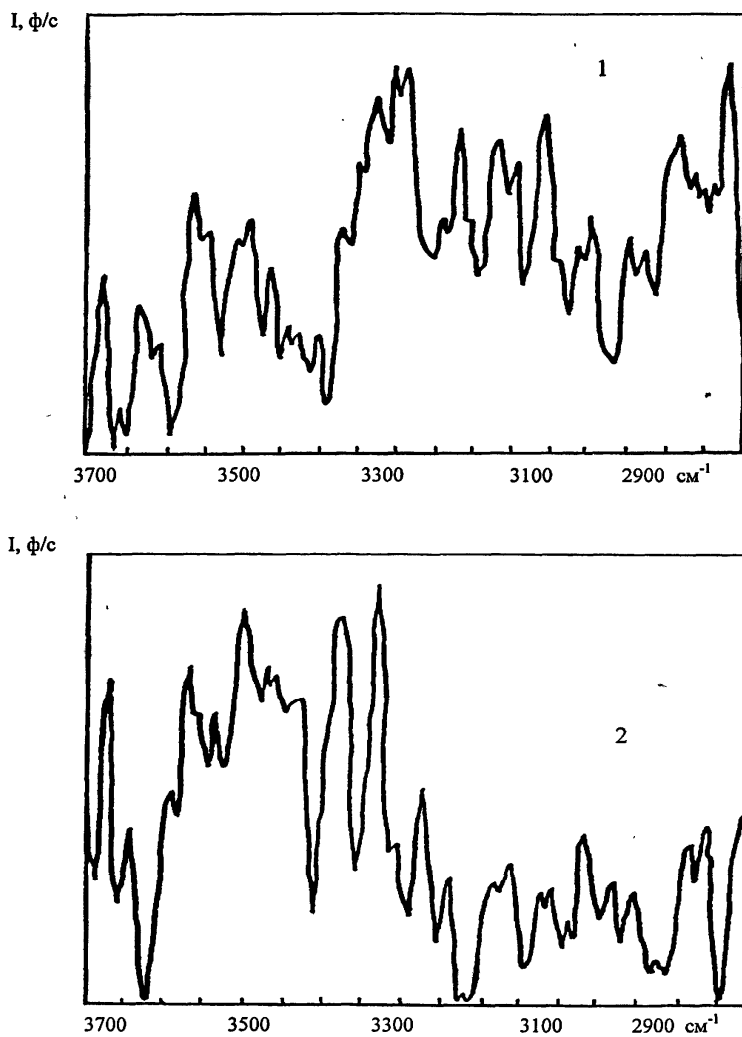


Рис. 2.9. Спектри комбінаційного розсіювання сублімованих порошків ягід чорної смородини: 1 – контроль; 2 – одноразовий помел

Зростає також інтенсивність смуг в області $3300...3050\text{ см}^{-1}$, що можна віднести на рахунок утворення більш міцних водневих зв'язків груп ОН та NH у результаті агрегації високодисперсних часток матеріалу. При триразовому помелі структура матеріалу стає досить аморфізованою.

Природу зафіксованих явищ можна зрозуміти, виходячи із результатів робіт П.Ю. Бутягіна, котрий констатує [65], що при подрібненні твердих матеріалів спостерігається перехід від розколюючого механізму руйнування до руйнування тертям. У випадку ж досліджуваних нами пружно-пластичних об'єктів такий перехід практично відсутній. Руйнування відбувається лише на перших стадіях (перший і частково другий помели), а потім іде гальмування процесу, зумовлене утворенням в матеріалі мікрочастинок, що відіграють роль пластифікатора.

Зіставлення КР-спектрів, отриманих в паралельних дослідженнях для одного і того ж сублімованого матеріалу показало, що вони не повністю ідентичні. В зв'язку з цим виникло припущення, що процеси механоактивації можуть протікати вибірково і з різною швидкістю в локальних ділянках поверхні і об'єму подрібнюваного матеріалу.

Досі такі явища спостерігались лише для кристалів твердих тіл [66] і пояснювались гетерогенністю як обов'язковим чинником їхньої реальної структури. За результатами наших досліджень аналогічне явище властиве і для сублімованих рослинних об'єктів, низько- і високомолекулярні компоненти яких різноманітної хімічної будови визначають різний характер активації в локальних ділянках.

У результаті на поверхні і в об'ємі подрібнюваного матеріалу проходять стимульовані механічними впливами гетерогенні та твердофазні реакції, механізм і кінетика яких має спільний характер.

Таким чином, з точки зору отримання високодисперсних сублімованих порошків і для запобігання можливості їх агрегації при дезінтеграторному подрібненні доцільно обмежитись одноразовим помелом.

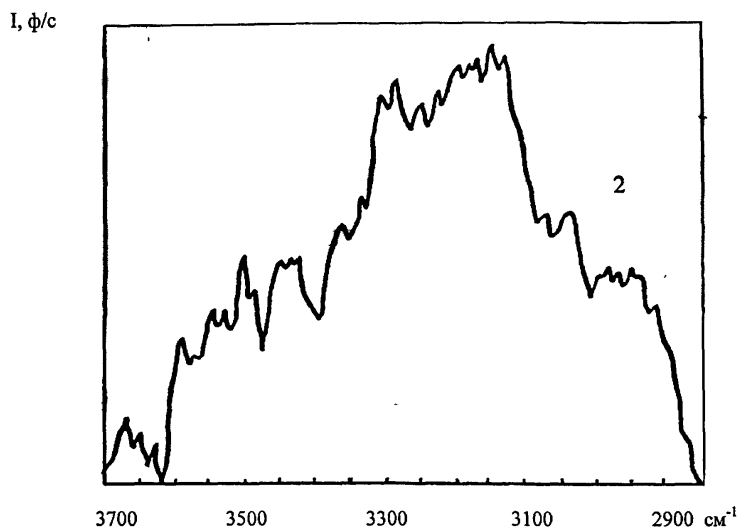
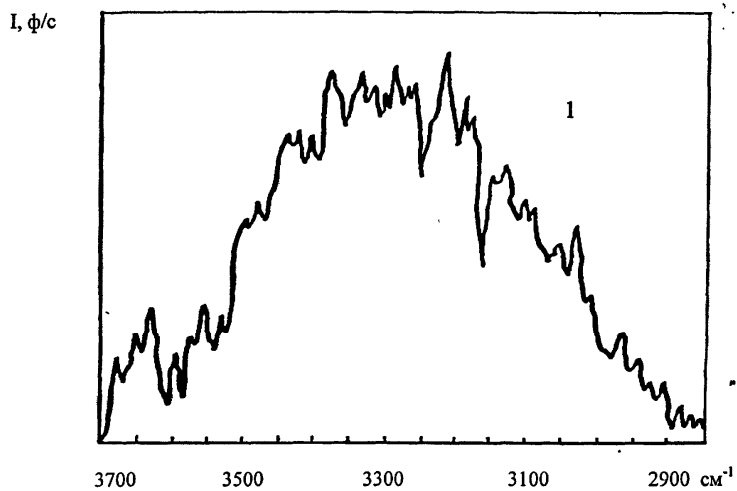


Рис. 2.10. Спектри комбінаційного розсіювання сублімованих порошків
ягід чорної смородини: 1 – дворазовий помел; 2 – триразовий помел

2.4. Вплив механоактивації на біокомпоненти сублімованих порошкоподібних продуктів

Для оцінки ефективності дезінтеграторного подрібнення визначали масову частку основних біокомпонентів у готовому продукті. В таблицях 2.5 і 2.6 наведено порівняльні дані вмісту вільних і зв'язаних амінокислот кріопорошків бруньок смородини, а в таблицях 2.7 і 2.8 – зерна амаранту, отриманих звичайним подрібненням і методом дезінтеграції.

При подрібненні в дезінтеграторі сублімованих бруньок смородини вміст вільних незамінних амінокислот збільшується: лізину – на 53...56%, лейцину – 16...18%, метіоніну – 28...30%, треоніну – 30...33%. Аналогічна залежність спостерігається для порошків із зерна амаранту та інших досліджених сублімованих матеріалів.

Таблиця 2.5
Масова частка вільних амінокислот у кріопорошку бруньок смородини, мг/г препарату

Амінокислоти	Звичайне подрібнення	Дезінтеграторне подрібнення	ΔC
1	2	3	4
Лізін	0,38	0,86	+ 0,48
Гістидин	0,67	0,94	+ 0,27
Фенілаланін	0,136	0,142	+ 0,006
Тирозин	0,05	0,14	+ 0,09
Лейцин	0,5	0,61	+ 0,11
Ізолейцин	0,64	0,64	0
Метіонін	0,01	0,03	+ 0,02
Валін	0,7	0,84	+ 0,14
Цистин	0,02	0,29	+ 0,2

1	2	3	4
Аланін	1,3	1,85	+ 1,55
Гліцин	0,265	0,291	+ 0,026
Пролін	0,01	0,01	0
Глютамінова к-та	1,5	3,8	+ 2,3
Сірін	0,4	0,56	+ 0,16
Триптофан	0,53	0,60	+ 0,07
Аспарагінова к-та	0,38	0,26	-0,12
Аргінін	0,17	0,08	-0,09
Треонін	0,26	0,39	+ 0,13

Таблиця 2.6

Масова частка зв'язаних амінокислот у кріопорошку бруньок
смородини, мг/г препарату

Амінокислоти	Звичайне подрібнення	Дезінтеграторне подрібнення	ΔС
1	2	3	4
Лізін	4,6	3,4	-1,2
Гістидин	7,7	7,2	-0,5
Фенілаланін	6,9	6,0	-0,9
Тирозин	2,46	2,54	+ 0,08
Лейцин	8,5	6,4	-2,1
Ізолейцин	2,3	1,8	-1,5
Метіонін	1,7	0,8	-0,9
Валін	4,38	3,6	-0,78
Цистин	0,39	0,11	-0,28
Аланін	6,1	6,6	+ 0,5
Гліцин	16,9	14,3	-2,6

1	2	3	4
Пролін	0,3	0,38	+ 0,08
Глютамінова к-та	33,2	28,6	-4,6
Сірін	8,6	7,4	-1,2
Триптофан	1,05	0,87	-0,18
Аспарагінова к-та	21,34	20,62	-0,72
Аргінін	0,14	0,05	-0,09
Треонін	7,1	6,3	-0,8

Таблиця 2.7

Масова частка вільних амінокислот у кріопорошку зерна
амаранту, мг/г препарату

Амінокислоти	Звичайне подрібнення	Дезінтеграторне подрібнення	ΔС
Лізин	0,47	0,89	+ 0,42
Гістидин	0,78	0,89	+ 0,11
Фенілаланін	0,66	0,56	-0,10
Тирозин	0,44	0,61	+ 0,17
Лейцин	0,34	0,31	-0,03
Ізолейцин	0,30	0,44	+ 0,14
Метіонін	0,07	0,34	+ 0,27
Валін	0,74	1,35	+ 0,61
Цистин	0,01	0,02	+ 0,01
Аланін	0,25	0,145	-0,11
Гліцин	0,166	0,852	+ 0,686
Пролін	0,01	0,01	0
Глютамінова к-та	0,92	2,2	+ 1,28
Сірін	0,32	0,38	+ 0,06
Триптофан	0,27	0,29	+ 0,02

Таблиця 2.8

Масова частка зв'язаних амінокислот у кріопорошку зерна
амаранту, мг/г препарату

Амінокислоти	Звичайне подрібнення	Дезінтеграторне подрібнення	ΔС
1	2	3	4
Лізин	4,8	4,0	-0,8
Гістидин	1,9	1,7	-0,2
Фенілаланін	4,39	4,2	-0,19
Тирозин	3,1	2,9	-0,2
Лейцин	5,6	4,6	-1,0
Ізолейцин	3,5	3,3	-0,3
Метіонін	0,6	0,44	-0,16
Валін	2,5	1,4	-1,1
Цистин	1,0	0,45	-0,55
Аланін	2,9	2,59	-0,31
Гліцин	14,4	8,7	-5,7
Пролін	3,6	1,6	+ 2,0
Глютамінова к-та	47,3	47,3	0
Сірин	4,8	4,5	-0,3
Триптофан	3,5	3,4	-0,1
Аспарагінова к-та	6,8	6,8	0
Аргінін	5,7	4,3	-1,4
Треонін	0,91	1,	+ 0,09

На рис. 2.11 – 2.12 показано вплив механоактивації на основні біокомпоненти моркви при її подрібненні в дезінтеграторі. В сублимованій моркві (контроль) і моркві, диспергованій у

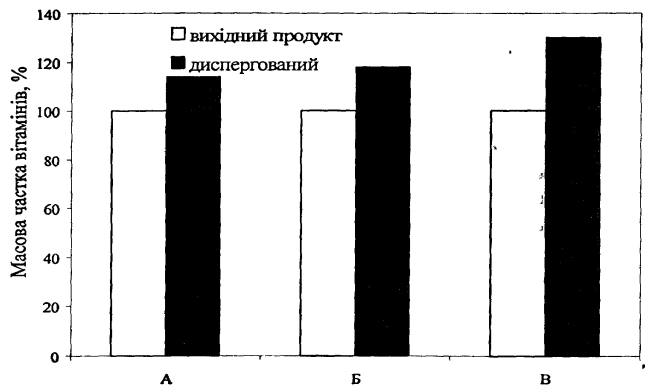


Рис. 2.11. Вплив механоактивації сублімованої моркви на ступінь вилучення аскорбінової (А), суми аскорбінової і дегідроаскорбінової кислот (Б), β -каротину (В)

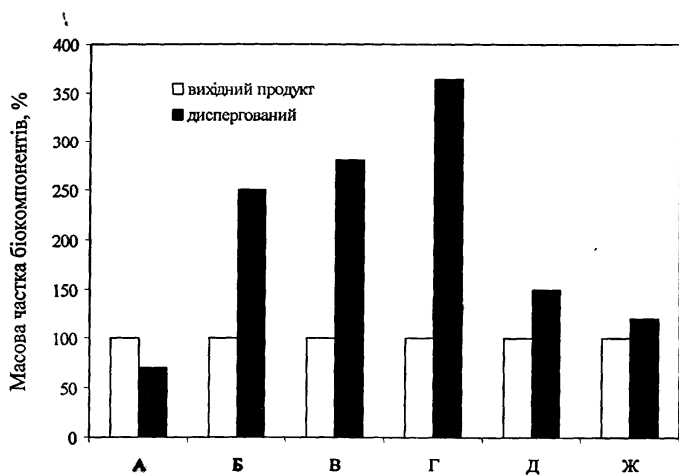


Рис. 2.12. Вплив механоактивації сублімованої моркви на ступінь вилучення клітковини (А), суми цукрів (Б), моноцукрів (В), розчинного пектину (Г), амінного азоту (Д), органічних кислот (Ж)

дезінтеграторі, визначали масову частку аскорбінової кислоти (АК) та суму аскорбінової і дегідроаскорбінової кислот (АДК).

З діаграм рисунка 2.11 видно, що процес тонкого диспергування сприяє підвищенню вмісту в порошках вільних АК, АДК та β -каротину. Причому вихід аскорбінової кислоти збільшується на 10...15% порівняно з контрольним зразком, суми кислот – на 13...18, β -каротину – на 23...29%.

Явище підвищення вмісту вільних вітамінів у подрібненому продукті порівняно з вихідною сировиною у вітчизняній літературі не описане, за винятком робіт, виконаних у ХДАТОХ, із кріоподрібнення сублімованих матеріалів [67].

Літературні дані зарубіжних авторів щодо збільшення вмісту вітамінів під дією різноманітних фізичних чи механічних впливів теж дуже обмежені. Ж. Філіппон установив підвищення вмісту вітаміну С при заморожуванні брюссельської капусти [68]. Е.В. Юрич відзначив у своїй роботі [69], що в заморожених помідорах, шавелі, шпинаті вітаміну С більше, ніж у свіжих продуктах.

Той факт, що при деяких видах оброблення рослинних матеріалів спостерігається підвищення вмісту вітаміну С, дає підстави зробити припущення щодо існування складної форми його. Однак, дослідники не мали однієї думки в цьому питанні. Вважалося навіть [70], що реєстроване збільшення АК було результатом відмінностей у фізіологічній зрілості овочів та наслідком аналітичних помилок вимірювання.

М. Гуга [71] першим довів існування складної форми вітаміну С у картоплі та капусті і назвав її "аскорбіген", виходячи з припущення, що аскорбінова кислота має виділитися в результаті гідролізу цієї форми при певних умовах.

В. Фельдгайм і його співробітники довели існування аскорбігену за допомогою хроматографії та полярографії [72]. Вони також запропонували його першу структурну форму, ґрунтуючись на інфрачервоних та ультрафіолетових спектрографічних дослідженнях і реакції розкладу.

Згідно з цією формулою, аскорбіген – це аскорбінова кислота, приєднана до протеїнів. Аскорбіген при температурі

людського тіла (близько 37 °C) і рН шлункового соку 1,5...2,0 не гідролізує повністю навіть через 24 години [73]. Тому його не можна розглядати додатковим джерелом вітаміну С в харчуванні людини шляхом безпосереднього вживання аскорбіновмісних рослинних продуктів.

За рахунок істотного руйнування на надмолекулярному рівні рослинних тканин і мембран клітин у дезінтеграторі є можливість більш повно вилучати БАР: відбувається деградація зв'язків між аскорбіною кислотою і протеїнами з вивільненням вітаміну С.

Тому, якщо при подрібненні в дезінтеграторі і виникають локальні підвищені температури, які, ймовірно, можуть призвести до деяких втрат вітаміну С, викликаних його термолабільністю, то вони компенсуються додатковим виходом АК з аскорбігену.

Аналогічним може бути пояснення і щодо підвищення в диспергованому продукті вмісту β -каротину [74, 75, 76]. В рослинній сировині він знаходиться як у вільному, так і в зв'язаному стані – з крохмалем, білками, ферментами, поліцукрами тощо за допомогою гідрофільних та гідрофобних груп шляхом індукційної взаємодії. Існуючі методики визначення масової частки β -каротину дають можливість встановити кількість лише його вільної форми. При тонкому подрібненні відбувається деградація зв'язків між β -каротином та полімерами з відщепленням низькомолекулярного компоненту. Деградація зв'язків проходить у найбільш лабільних ланках біокомплексів, на яких при подрібненні щонайперше виникають критичні напруги, а результатом її є збільшення масової частки β -каротину у вільному стані.

Згідно з даними рис. 2.12, дезінтеграторне подрібнення сприяє підвищенню вмісту в готовому продукті і інших біокомпонентів моркви. Ефект підвищеного вилучення цукрів пов'язаний, імовірно, з тим, що в процесі отримання вискодисперсних порошків від молекул полісахаридів відщеплюються низькомолекулярні сполуки (глюкоза, фруктоза, сахароза). Підвищений вміст у порошку моркви розчинного пектину є наслідком відщеплення від протопектину сполук меншої молекулярної маси.

Нові експериментальні дані свідчать про те, що вискодисперсні порошки, отримані подрібненням у дезінтеграторі сублімованих матеріалів, відзначаються підвищеним вмістом біологічно цінних речовин. Біокомпоненти таких порошків переходять у більш легкозасвоювану форму, підвищується їх біодоступність, що ілюструється даними ферментативного гідролізу білків зерна амаранту пепсином та химотрипсином (табл. 2.9).

Під їхньою дією білки харчових продуктів повністю розпадаються до амінокислот, які легко всмоктуються стінками кишечника і надходять у кров. Тобто, ні білок їжі, ні продукти його напіврозпаду у кров не потраплять. Це має велике фізіологічне значення [77]. Кожен організм будує свій специфічний білок з певним розташуванням амінокислот у пептидному ланцюжку. Тому введення в кров чужорідних білків і продуктів їхнього напіврозпаду – пептонів – викликає захисні реакції з боку організму. Цього не спостерігається при прийманні білків з їжею, що свідчить про їх повне розщеплення до амінокислот.

Аналіз даних табл. 2.9 дає змогу зробити ряд висновків. Білок контрольного зразка (свіже зерно амаранту) перетравлюється гідролітичними ферментами меншою мірою, ніж сублімованого зерна, тим паче дезінтегрованого.

Тобто, позитивні зміни, які відбулись у матеріалі під дією низьких температур і сприяли переходу значної частини білку (22...28%) з важкорозчинного у легкорозчинний стан посилено механоактивацією сублімованого зерна.

Тому можна говорити про позитивні конформаційні та деструктивні зміни біополімерів рослинної сировини, що є наслідком як низькотемпературного шоку, так і механохімічних перетворень при подрібненні у дезінтеграторі.

Кріопорошок зерна амаранту перетравлюється найкраще пепсином, дещо меншою мірою – химотрипсином. Враховуючи той факт, що пепсин прискорює гідролітичний розклад певних пептидних зв'язків, передусім в ароматичних і дикарбонових кислотах, вірогідно, що впливу низьких температур та

Таблиця 2.9

Результати ферментативного гідролізу свіжого і обробленого
зерна амаранту

Дослідний зразок	Оптична густина гідролізатів при дії ферментів, Д			
	1 год.	2 год.	3 год.	4 год.
Пепсин				
Свіже зерно	0,186	0,252	0,338	0,376
Сублімоване зерно	0,268	0,356	0,422	0,484
Механоактивоване зерно	0,294	0,389	0,466	0,529
Химотрипсин				
Свіже зерно	0,451	0,549	0,582	0,588
Сублімоване зерно	0,592	0,710	0,798	0,804
Механоактивоване зерно	0,615	0,727	0,811	0,815

механодеструкції зазнають перш за все фенілаланін, тирозин, аспарагінова та глютамінова кислоти. Оскільки сума цих складових переважає 10% від загального вмісту амінокислот у зерні амаранту, а в буряках – понад 20%, зрозуміло, чому завдяки деструктивним змінам відчутним є підвищений ефект біологічної дії сублімованих та диспергованих матеріалів порівняно із свіжими зразками.

Вище зазначено, що у свіжих матеріалах завдяки значній кількості зв'язаної води молекули біополімерів міцно агреговані. Це веде до утворення малорозчинних комплексів, які важко піддаються дії протеолітичних ферментів.

Температурний шок, якого зазнають клітини рослин при швидкому зниженні температури нижче нуля, і подальша механодеструкція сублімованих матеріалів сприяють руйнуванню цих агрегатів, вивільненню значного числа білкових молекул, деградації зв'язків і збільшенню числа вільних амінокислот, що сприяє підвищенню біологічної цінності отриманих продуктів.

Можна говорити і про те, що дезінтеграторне подрібнення приводить до вивільнення ряду активних груп (сульфгідрильних, залишків тирозину тощо), що знаходяться у нативному білку всередині глобули. Тому вони легше піддаються ферментному гідролізу.

2.5. Дослідження тканинної та клітинної структур кріопорошків після дезінтеграторного подрібнення

Завданням цього етапу роботи є вивчення тканинної та клітинної структур рослинних матеріалів до і після сублімації та диспергування в дезінтеграторі для більш повного розуміння тих позитивних змін, які відбуваються в них і приводять до підвищення біологічної цінності готових продуктів. Дослідження проведено у співпраці з доктором технічних наук, професором ХДАТОХ Р.Ю. Павлюк.

Об'єктами дослідження вибрали буряк та моркву, оскільки аналіз літератури показав: дані щодо механічного впливу на ультраструктуру клітин висушених овочів відсутні, як і на інші види вуглеводовмісної сировини. Описані в літературі дослідження присвячено здебільшого цитологічному вивченню пластидів (каротиноїдопластів або хромопластів) коренеплодів моркви.

Відомо, що одним із найпоширеніших методів ушкодження клітин і підвищення їх проникності є механічна дія. На здатність рослинних клітин піддаватись механічному диспергуванню впливають анатомічні показники клітинної структури: товщина клітинних стінок, кількість провідних пучків, частка цитоплазми в клітинах, фізіологічні показники самої цитоплазми. Чим вищими є значення аналітичних показників клітин, тим стійкіші вони до механічних впливів.



Рис. 2.13. Тканинна структура поперечного зрізу свіжого коренеплоду моркви (збільшено у 500 разів)

Оскільки завданням роботи є отримання вискодисперсних (50...80 мкм) порошкоподібних харчових біодобавок із рослинної сировини з підвищеним вмістом вітамінів та інших БАР, необхідно з'ясувати характер та механізм впливу дезінтеграторного подрібнення на клітинну структуру об'єктів дослідження, в даному випадку – кріопорошків моркви і буряка (рис. 2.13).

Для цього використали метод світлооптичної мікроскопії. Морфологічне вивчення структури свіжих коренеплодів моркви показало, що її тканина має виражений комірчастий характер і складається з клітин розміром від 35 x 55...40 x 50 мкм до 55 x 75...60 x 85 мкм овальної та прямокутної форм (рис. 2.13).

У клітинах чітко розрізняються каротиноїдопласти темно-оранжевого кольору у вигляді кристалів різноманітних форм – від звичайних голчастих і ромбічних до складних спіралеподібних. Розмір цих пластид сягає 5...6 мкм.

Вирізняються також амілокаротиноїдопласти (АМК) округлої або овальної форм розміром до 4 мкм. АМК містять у центрі гранули крохмалю, навколо яких скупчені пігменти – каротиноїди у вигляді кільця.

Розміщені вони по одному або групами, утворюючи гроно. АМК мають менше забарвлення каротиноїдів, ніж каротиноїдопласти кристалічної форми.

На рис. 2.14 показано тканинну структуру сублімованої моркви. Порівняння рисунків 2.13 і 2.14 показує, що продукти

сублімаційного зневоднення мають відносно великий об'єм і майже не відрізняються за структурою від вихідного матеріалу, оскільки вода покидає об'єкт сушіння у вигляді пари, залишаючи стінки клітин майже без змін.

Сублімовані продукти відрізняються від об'єктів теплового сушіння не лише фізичними властивостями. Коли вода випаровується з рідкої фази, існує можливість міграції розчинених речовин, хоча довгий час не було точно відомо, яким чином вони мігрують.

Одні вчені вважали [78], що у проникних оболонках варених чи бланшованих продуктів, у котрих осмотична напівпроникність протоплазми порушена високою температурою, потік розчинених речовин рухатиметься до поверхні матеріалу і осідатиме на ній з утворенням твердого шару. Інші вчені припускали [79], що рух розчинених речовин викликається дифузією з ділянок більш високої їх концентрації (зовнішні підсушені шари) до ділянок меншої концентрації у середині об'єму матеріалу, і результати роботи Р. Дакворта [80] з використанням радіоактивних ізотопів підтвердили обґрунтованість їхньої думки. При сублімаційному сушінні, коли вода в матеріалі перетворюється на кристали льоду, розчинні речовини позбавлені можливості до міграції. Тому в продукті вони розташовані так само, як і у вихідній сировині.



Рис. 2.14. Тканинна структура поперечного зрізу сублімованої моркви (збільшено у 330 разів)

На рис. 2.15 показано структуру кріопорошку моркви, отриманого за допомогою дезінтеграторного подрібнення. Морфологічне вивчення цієї структури свідчить, що порошок складається із часток розміром 20...100 мкм, які є зневодненими, дещо деформованими фрагментами тканини моркви. На фотографіях видно судинні пучки і волокна сполучної тканини; ушкоджені поодинокі клітини та їх групи; уламки клітинних стінок і окремі елементи, що входять до складу клітин.

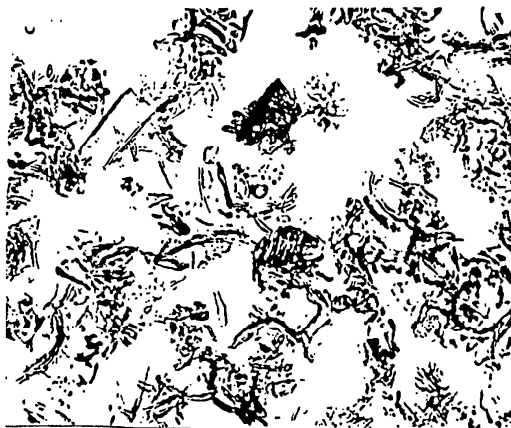
При оводненні порошків (рис. 2.16), для чого достатньо 2...3 хв., фрагменти тканин моркви розправляються, розкручуються і краще піддаються візуальному вивченню. З рисунків 2.15 та 2.16 видно, що після дезінтеграторного подрібнення переважно більшість клітин зруйновано. Спостерігається як часткова їх деформація, так і істотне ушкодження та вихід з них складових цитоплазми. Однак повного руйнування окремих клітин досягти не вдалось (рис. 2.16).

Провели також морфологічні дослідження відновлених кріопорошків у 20%-ному цукровому сиропі, оскільки один із можливих напрямів їх використання передбачає отримання плодовоовочевих соків, концентратів та слабоалкогольних і безалкогольних напоїв. Співвідношення кріопорошку і сиропу 1 : 10. Тривалість настоювання 5...10 хв.

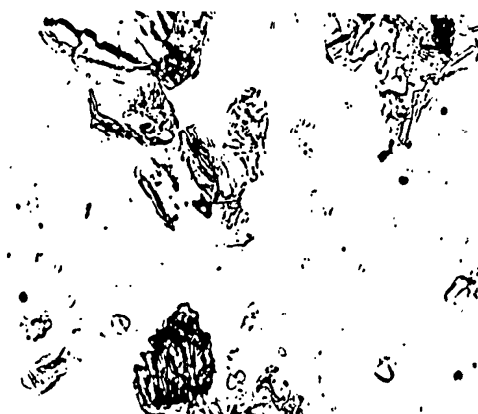
Встановлено, що в цукровому сиропі порошки відновлюються повністю в об'ємі стосовно вихідної сировини: моркви (рис. 2.17) та буряків (рис. 2.18).

Тканина відновлених кріопорошків представлена окремими фрагментами, діаметром поперечного перерізу 50...130 мкм, що мають комірчастий вигляд з числом клітин від 6 до 30; окремими клітинами та групами клітин (3...5); ділянками спіралеподібних паличкоподібних провідних пучків шириною 35...40 мкм і довжиною 100...75 мкм.

Помітно, що при диспергуванні було порушено цілісність клітинних оболонок, із яких вивільнились органели, зокрема каротиноїдопласти і амілокаротиноїдопласти (рис. 2.17).



а



б

Рис. 2.15. Структура кріопорошку моркви (а), що складається з
 одиничних клітин або груп (б), уривків клітинних стінок, окремих
 елементів клітини (збільшено у 330 разів)

Крім зруйнованих і деформованих клітинних структур, в оводнених порошках присутня частка клітин, що не зазнали істотних змін при диспергуванні й у розчині сиропу знову відновили свою попередню форму, аналогічну вихідній сировині.

Виконані морфологічні дослідження підтвердили спостереження інших авторів щодо ефективності сублімаційного зневоднення різних видів плодоовочевої сировини, яке дає можливість повністю зберегти в готовому продукті якості вихідних матеріалів.

Таким чином, отримано нові дані щодо позитивного впливу дезінтеграторного подрібнення на сублімовані продукти, при якому створюються умови для підвищення біологічної цінності готових матеріалів.

Така важлива якість сублімованих кріопорошків, як здатність до відновлення у рідких середовищах, оцінюється як найвища. Вони дуже швидко поглинають воду в кількостях, що практично відповідають виділенню при сушінні, і набирають властивого свіжим плодам та овочам аромату, забарвлення, смаку.



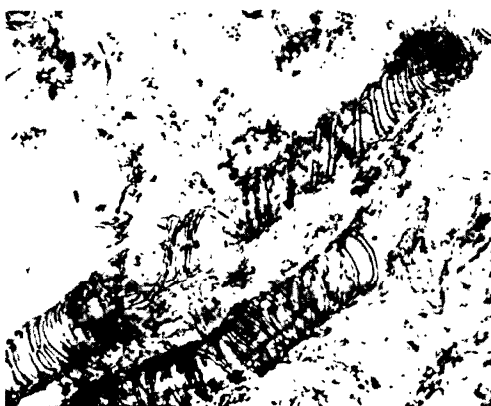
Рис. 2.16. Структура оводненого кріопорошку моркви
(збільшено у 330 разів)



Рис. 2.17. Структура окремих фрагментів відновленого кріопорошку моркви (збільшено у 550 разів)



а



б

Рис. 2.18. Структура окремих фрагментів клітин (а) та судинних пучків (б) відновленого кріопорошку цукрового буряку (збільшено у 550 разів)

2.6. Апробація низькотемпературної технології перероблення плодовоовочевої сировини

На підставі результатів досліджень з інтенсифікації низькотемпературного процесу зневоднення вуглеводовмісних матеріалів зроблено ряд висновків, які дали можливість створити необхідну апаратурно-технологічну схему сушіння плодовоовочевої сировини і випробування її у виробничих умовах.

Робота з таким широким спектром об'єктів досліджень, як основні види плодовоовочевої сировини та зерно амаранту, показала, що для їх зневоднення загалом можна обмежитись апаратурно-технологічною лінією, наведеною на рис. 2.19.

При зневодненні картоплі та коренеплодів необхідно попереднє підготовлення, яке передбачає очищення шкірки за допомогою пари. Для всіх інших матеріалів, перероблення яких є безвідходним – плодів, ягід, листових овочів, зеленого горошку, зерна амаранту тощо – зі схеми виключається машина для парового очищення шкірки.

При використанні технологічної лінії отримання сублімованих порошків з картоплі та коренеплодів сировину з овочесховища чи безпосередньо з поля подають у приймальний бункер 1 для зважування та накопичення необхідного запасу і інспекційним транспортером у лінійну машину 3-ММКВ-2000. У стінці бункера 1 передбачено щілиноподібний отвір для контролю за наповненням бункера сировиною і проштовхування окремих коренів на випадок їх заклинювання в бункері.

Вимиті коренеплоди потрапляють у машину для парового очищення 4 марки ТА. Їх обробляють парою під тиском 0,35...0,42 МПа протягом короткого часу (30...50 с). При цьому шкірка і тонкий підшкірний шар м'якоті (1...2 мм) прогріваються, під шкіркою утворюється пара. За рахунок значного перепаду тиску на виході з апарату шкірка розбухає, тріскається і легко відділяється у барабанній мийці 5.

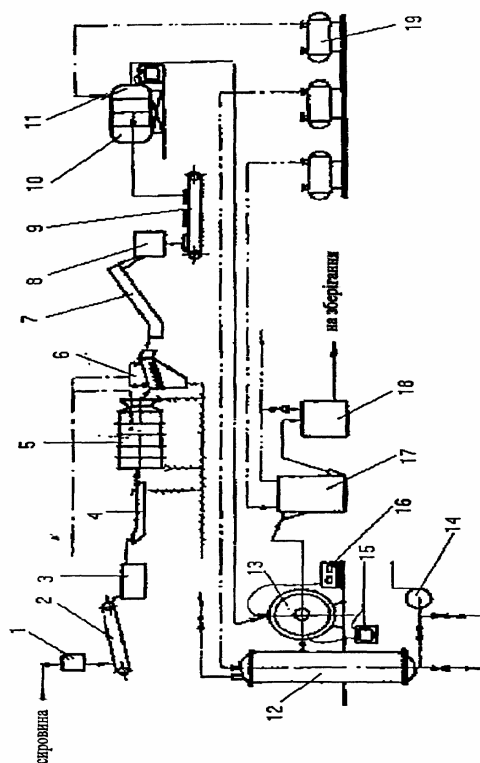


Рис. 2.19. Технологічна схема отримання кріопорошків з плодовоовочевої сировини: 1 – бункер; 2 – транспортер; 3 – мийна машина; 4 – машина для парового очищення; 5 – барабанна мийка; 6 – водовідділювач; 7 – дозатор; 8 – подрібнювач; 9 – транспортер; 10 – морозильна шафа; 11 – лагометр; 12 – десубліматор; 13 – субліматор; 14 – насос; 15 – потенціометр; 16 – вакуум-насос; 17 – дезінтегратор; 18 – фасувальна машина; 19 – ємності Дьюара

Кількість відходів за рахунок цієї операції залежить від глибини пропарювання і ступеня розм'якшення підшкірного шару. Встановлено [81], що чим вищим є тиск пари, тим менше часу витрачається на оброблення сировини. А це, своєю чергою, приводить до меншої глибини пропареного підшкірного шару і зведення до мінімуму втрат сировини. Загалом, цей захід є перебільшено обачним, тому що при досконалому відмиванні коренеплодів і повній гарантії очищення їх від усіх домішок, методи сублімаційного зневоднення не передбачають таких підготовчих операцій.

Мийна вода відділяється на водовідділювачі 6, а сировина дозатором 7 подається у подрібнювач 8. Картопля, буряк, морква будь-яких форм і розмірів добре очищена, має пружну, не розм'якшену структуру, тому вони легко подрібнюються на коренерізках на пластинки товщиною 3...6 мм. Подрібнена маса транспортером 9 подається для розміщення на піддонах і надходить у швидкоморозильну шафу 10, де зрошується рідким азотом протягом 2...3 хв. до температури завершення кристалізації води -18...-32 °C залежно від виду сировини.

Заморожена подрібнена сировина подається у сублімаційну камеру 13, де здійснюється вакуум-сублімаційне сушіння за встановленим оптимальним режимом. Залежно від початкової і залишкової вологості матеріалів, інших параметрів тривалість сублімації і вакуумного досушування складає 220...380 хв.

Сублімовані матеріали, призначені для отримання порошкоподібних продуктів, надходять у дезінтегратор 17, де піддаються диспергуванню з одночасним активуванням їх біокомпонентів. Порошки з розміром часток 60...80 мкм фасують у герметичні пакувальні ємності на фасувальній машині 18.

При практичному використанні запропонованого способу варто мати на увазі, що при отриманні сублімованих порошків з вуглеводовмісних матеріалів, які містять багато цукрів, залишкова вологість продуктів не повинна перевищувати 8...10%, щоб уникнути грудкування порошків після дезінтеграції і в процесі зберігання.

На підставі лабораторних і експериментальних досліджень, з урахуванням середніх витрат часу на допоміжні та основні операції складено циклограму роботи технологічної лінії для отримання сублімованих порошків. Повний цикл процесу отримання партії кріопорошку складає 7,5...8,0 год.

За запропонованою технологією отримано широкий спектр кріопорошків з різних видів вуглеводовмісної сировини, на які розроблено і затверджено в установленому порядку нормативну документацію.

Технологічну лінію апробовано у виробничих умовах Бзовського господарства Київської області при комплексному переробленні чорної смородини.

Уже зазначали, що чорна смородина містить велику кількість біологічно активних речовин, завдяки чому і сировина, і продукти її перероблення ефективно використовуються в харчуванні як із профілактичною та оздоровчою метою, так і при лікуванні широкого спектру хвороб. Одні класи БАР смородини (вітаміни, мінеральні сполуки, білки, амінокислоти, вуглеводи) беруть участь в обміні речовин, а інші (фітонциди, тритерпеноїди, алкалоїди тощо) виявляють фармакологічну дію, хоча й не є складовими частинами живого організму.

Під час зберігання й особливо теплового оброблення смородини комплекс БАР зазнає істотних негативних змін, що веде до отримання готового продукту низької біологічної та фізіологічної цінності. Дослідження показали [82], що у ягід смородини, висушених у термостаті при 45...50 °С, вміст вітаміну С зменшується з 350 до 149 мг%; у листі смородини, що містила 112 мг% вітаміну С і 1080 мг% катехинів, після теплового сушіння, відповідні показники становили 42 і 497 мг%.

Ягоди, листя та бруньки смородини піддавали сублімаційному зневодненню за розробленим режимом. Особливістю сушіння всіх вегетативних частин смородини є висока концентрація в них найбільш термолабільного біокомпонента – вітаміну С (табл. 2.10).

Це потребує особливо ретельного підтримання оптимальної температури процесу на стадії досушування. Результати аналізу вмісту різних груп вітамінів у свіжій сировині та готовому порошку показали, що оптимальні параметри, відпрацьовані в лабораторних умовах, можуть бути успішно використані і при виробництві сублімованих продуктів у промислових масштабах.

Аналіз таблиці показує також, що цінність чорної смородини як високовітамінної культури не обмежується одними ягодами. Значна кількість вітамінів С і Р міститься в бруньках та листі смородини, і всі вони майже без змін ідентифіковані в сухих порошках за умови, що температура досушування сублімованих матеріалів не перевищує 303 К.

Більш того, в сублімованих листі та бруньках смородини вміст речовин Р-вітамінної активності (флавонолів, катехинів, лейкоантоціанів тощо) більш ніж удвічі переважає їхню кількість у ягодах. Тому використовуючи для сублімації листя і бруньки смородини можна отримати додатково з 1 га площі чорної смородини близько 40 кг аскорбінової кислоти та 160 кг біофлавоноїдів.

Результати біохімічних показників отриманих сублімованих продуктів свідчать про те, що всі вони практично у незмінному вигляді є комбінацією біоактивних сполук, котрі еволюційно входять до режиму харчування людини і справляють оздоровчий та лікувальний ефекти на живий організм.

Дезінтеграторне подрібнення сублімованих ягід, бруньок та листу смородини, як і в лабораторних дослідженнях, привело до збільшення в готовому продукті вмісту вільних амінокислот (за рахунок механохімічних перетворень зв'язаної форми) та кількості легкозасвоюваних білків.

Таблиця 2.10

Масова частка вітамінів у вегетативних органах смородини
при різних температурах досушування

Температура, К	Масова частка вітамінів, мг%				
	С	Р	В ₂	В ₃	В ₆
Лист					
Контроль	18	4926	сліди	2,44	0,14
303	406	4621	сліди	2,37	0,14
313	392	4370	сліди	2,15	0,092
323	309	3668	сліди	1,48	0,036
Бруньки					
Контроль	524	4386	0,55	3,54	0,09
303	506	4120	0,534	3,42	0,09
313	472	4006	0,482	3,28	0,074
323	405	3328	0,438	2,72	0,068
Ягоди					
Контроль	556	2034	0,14	1,16	0,17
303	532	1990	0,14	1,07	0,17
313	508	1836	0,14	0,83	0,08
323	467	1698	0,12	0,74	0,042

Результати численних досліджень показали, що інтенсивність та режим підводу тепла нагрівачів, тривалість процесу сушіння потрібно корегувати залежно від виду об'єкту зневоднення. Ягоди, бруньки та лист смородини мають різну текстуру, різний вологовміст і відрізняються за біохімічним складом. Тому і криві сушіння, і температурні криві на поверхні і в центрі об'єктів мають характерний для кожного виду матеріалу вигляд [83-98].

Інтенсивність підведення тепла регулювали залежно від температури повітря в субліматорі, на поверхні та в центрі об'єкту сушіння. Оптимальна величина теплового потоку складала, згідно з даними рис. 2.20 – 2.22, від 2,7 до 5 кВт/м² залежно від виду сировини. Режим підведення тепла до матеріалу східчастий: від максимального на початку (500 Вт/м²) до мінімального в кінці (20 Вт/м²). Дослідження показали, що це інтенсифікує процес випаровування води і запобігає можливому перегріванню поверхневого шару об'єкта сушіння.

Встановлено, що при температурі оточуючого середовища в субліматорі понад 50 °С спостерігається зміна кольору ягід смородини, побуріння листу та бруньок, зменшення об'єктів у розмірах.

При випаруванні 80...85% води в період сублімації отримували сухі продукти хорошої якості з підвищеним вмістом БАР. Середня температура при цьому в центрі об'єкта для ягід смородини складає 253...258 К.

У період видалення залишкової (зв'язаної) води швидкість сушіння спадає. Температура матеріалів підвищується до 298...309 К. Загальний тиск у субліматорі знижується до 1,33 Па. За цей період з матеріалів видаляється 10...15% води. Завершення процесу сушіння визначали за досягненням необхідної залишкової вологості (5...7%). З рис. 2.20 – 2.22 видно, що тривалість сушіння при всіх рівних умовах залежить від характеристики вихідної сировини, перш за все її вологовмісту. Для досягнення запланованої вологості ягоди потрібно сушити 300...310 хв. (рис. 2.20), бруньки – 200...220 хв. (рис. 2.21), лист смородини – 140...180 хв. (рис. 2.22). Отримані партії сублімованих порошків використано для проведення медико-біологічних досліджень та розроблення різних видів харчових продуктів оздоровчого і профілактичного призначення на їх основі.

На цій же виробничій базі отримано кріопорошок із топінамбуру. Аналіз отриманих порошків і нативного топінамбуру методом рідинної гель-хроматографії показав, що в процесі сублімації у вуглеводному комплексі топінамбуру майже не відбулось змін (рис. 2.23, 2.24).

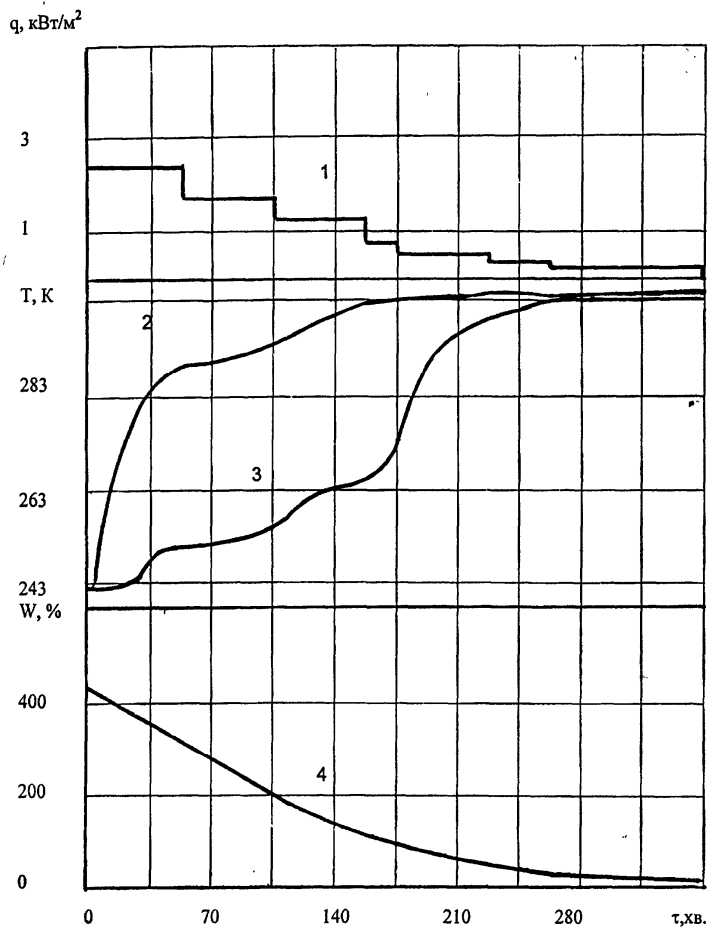


Рис. 2.20. Режим сублімаційного сушіння ягід смородини у виробничих умовах: 1 – питомий тепловий потік; 2 – температура поверхні матеріалу; 3 – температура всередині матеріалу; 4 – вологовміст

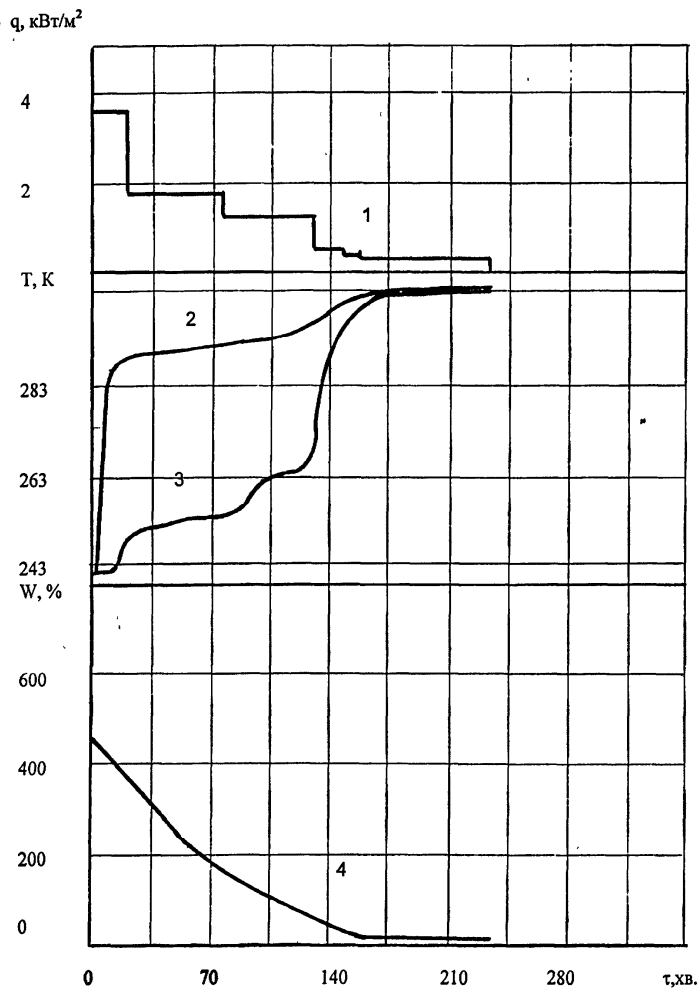


Рис. 2.21. Режим сублимаційного сушіння бруньок смородини у виробничих умовах: 1 – питомий тепловий потік; 2 – температура поверхні матеріалу; 3 – температура всередині матеріалу; 4 – вологовміст

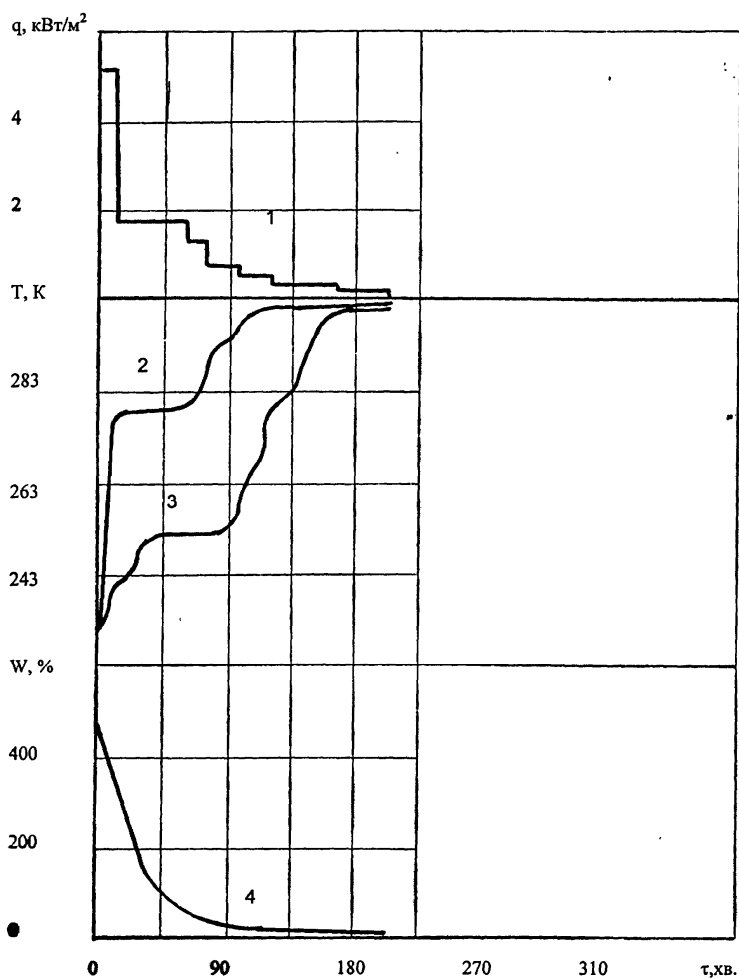


Рис. 2.22. Режим сублимаційного сушіння листя смородини у виробничих умовах: 1 – питомий тепловий потік; 2 – температура поверхні матеріалу; 3 – температура всередині матеріалу; 4 – вологовміст

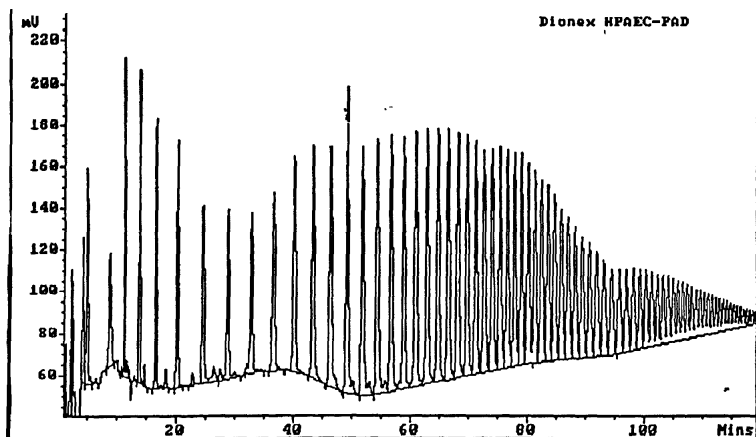


Рис. 2.23. Рідинна гель-хроматограма вуглеводного комплексу
нативного топінамбуру

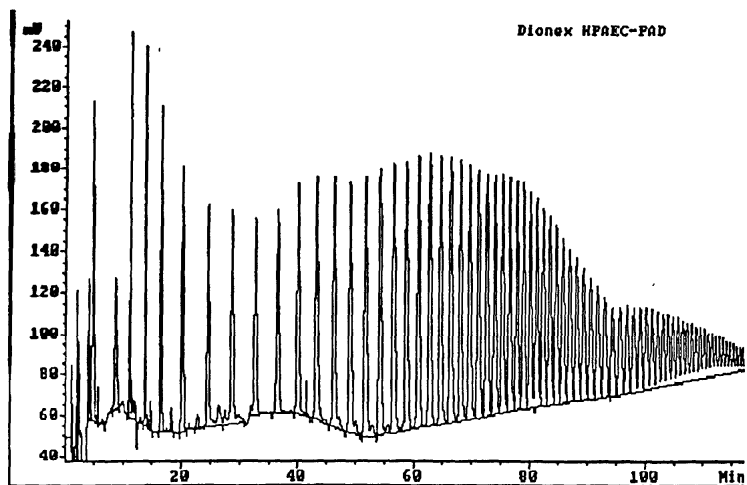


Рис. 2.24. Рідинна гель-хроматограма вуглеводного комплексу
сублімованого топінамбуру

ВИСНОВКИ

1. На підставі теоретичних та експериментальних досліджень з питань нових методів консервування плодоовочевої сировини з метою максимального збереження всіх важливих біокомпонентів, закладених у ній природою, обґрунтовано, розроблено та запропоновано промисловості технологію низькотемпературного перероблення вуглеводоємних матеріалів, у тому числі нетрадиційних, на харчові продукти підвищеної біологічної цінності для масового та спеціального призначення.

2. Сировину для отримання кріопорошків можна умовно розділити на 3 групи: до першої відносяться корене- та бульбоплоди, котрі потребують додаткового оброблення (очищення шкірки); до другої – цільні овочі, ягоди, фрукти, зелень пряна та коріння, що не потребують очищення; до третьої – відходи виноробного та плодоконсервного виробництва, цедра цитрусових після вилучення ефірних масел тощо. Додаткова вимога до сировини перших двох груп – товщина нарізаних пластин не повинна бути більшою від 5...7 мм.

3. Інтенсифікація процесів низькотемпературного зневоднення досягається за певних умов: заморожуванні і сублімації води в матеріалі при температурах, попередньо визначених методом диференційної скануючої калориметрії; східчастому режимі підведення теплових потоків; глибокому вакуумі; тепловому досушуванню до необхідної залишкової вологості при температурах нижчих від 40 °С, що запобігає руйнуванню термолабільних біокомпонентів.

4. Встановлено, що при оптимальних параметрах процесів низькотемпературного зневоднення вуглеводної сировини – заморожуванні, сублімації, диспергуванні, відбувається деградація зв'язків між високо- та низькомолекулярними сполуками, перехід аскорбінової кислоти, β -каротину, ряду амінокислот із зв'язаної у вільну форму тощо, що загалом підвищує біодоступність харчових

добавок, покращує їх засвоюваність живим організмом, поліпшує біологічні, харчові та органолептичні властивості готових продуктів.

5. Виявлено, що при визначенні оптимальних параметрів низькотемпературного зневоднення рослинних матеріалів необхідно враховувати їхню вихідну вологість, яка безпосередньо впливає на температуру фазових переходів лід-вода. Встановлено для різної сировини граничну межу вологості, нижче якої вода не кристалізується (для ягід близько 50%, коренеплодів – 24...28%) і яку заморозжувати недоцільно. Отримано нові наукові дані щодо особливостей кристалізації води для різних видів вуглеводовмісної сировини залежно від співвідношення фракцій вільної і зв'язаної води. На прикладі зневоднення зерна амаранту показано роль зв'язаної води у стабілізації компонентів рослинних клітин.

6. Побудовано і перевірено на адекватність математичну модель видалення зв'язаної води із сублімованих матеріалів (досушування), яка може стати підґрунтям одного із напрямів інтенсифікації низькотемпературного перероблення рослинних матеріалів. Модель дозволяє знайти граничні температури максимального збереження найлабільнішого біокомпонента – вітаміну С, що дає змогу визначити оптимальні параметри процесу досушування і отримати продукт високої якості.

7. Вперше запропоновано поєднання процесів диспергування сублімованих продуктів з їх активацією, що сприяє підвищенню біологічної засвоюваності отриманих добавок на 25...28%, збільшенню концентрації розчинних компонентів: пектину на 110...150%, загальних цукрів на 80...115%, суми глюкози і фруктози на 60...95 %, органічних кислот на 9...17%; збагаченню кінцевого продукту есенціальними сполуками (вміст вітаміну С зростає на 12...15%, β -каротину на 22...26%).

8. Дезінтеграторне подрібнення сублімованих продуктів дало змогу здійснити як глибоке активування всієї структури матеріалів, так і спрямоване регулювання властивостей біокомпонентів, що входять до їх складу. Це сприяє підвищенню

біологічної цінності отриманих порошків і зумовлює можливість їх використання у профілактичному та оздоровчому харчуванні.

9. Як і для вивчених раніше К. Барамбоймом, П. Бутягіним та іншими вченими [99, 100] особливостей механоактивації та механохімії в полімерах, твердих тілах; установлених нами закономірностей при подрібненні природних карбонатів; механохімічні перетворення в досліджуваних пружно-крихких сублімованих матеріалах теж є складним багатадійним процесом. Він поєднує етапи механічного деформування матеріалів в результаті підведення і поглинання механічної енергії, первинну хімічну реакцію на поверхні диспергованих часток і вторинні процеси, проявами яких в даному випадку є підвищення біологічної засвоюваності активованих матеріалів, збільшення в них кількості розчинних компонентів, збагачення кінцевого продукту есенціальними сполуками (в першу чергу вітамінами).

10. Залучення до низькотемпературного зневоднення нетрадиційних видів сировини (цукровий буряк, лист та бруньки смородини, зерно амаранту тощо) дає можливість розширити спектр виробництва харчових біодобавок з високим фізіологічним та біологічним ефектами.

11. Вперше проведено морфологічні дослідження тканинної та клітинної структур сублімованих матеріалів (цукрового буряка та моркви), які дали можливість з'ясувати ті позитивні зміни, що відбуваються при заморожуванні рослинної сировини, і посилюються після диспергування сублімованих матеріалів в дезінтеграторі.

12. Розроблена технологія харчових біодобавок з рослинної сировини на основі низькотемпературного зневоднення вирішує проблему створення вітчизняних продуктів профілактичного та оздоровчого призначення з підвищеним вмістом біологічно активних сполук, дає змогу захистити продовольчий ринок України від експансії зарубіжної продукції, здебільшого неякісної, забезпечити екологічний захист населення України. Враховуючи ефективність використання біодобавок, їхню порівняно невисоку вартість, наявний прогрес у культурі харчування населення України, можна

прогнозувати достатній споживчий попит на розроблені продукти та їхні широкі експортні перспективи.

13. Розроблено та затверджено нормативну документацію на сублімовані харчові добавки з вуглеводовмісної сировини; рецептури харчових продуктів (вершкового масла та кондитерських виробів) з їх використанням. Технологію, рецептури, обладнання захищено 6 авторськими свідоцтвами та патентами України. Розроблену технологію отримання сублімованих продуктів апробовано у виробничих умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шаробайко В.И. Биохимия холодильного консервирования пищевых продуктов / В.И. Шаробайко. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1986. – 223 с.
2. Спиричев В.В. Современные представления о роли витаминов в питании. Методы оценки и контроля витаминной обеспеченности населения / В.В. Спиричев. – М. : Наука, 1984. – С. 3-27.
3. Голубкина Н.А. Устойчивость витамина С в витаминизированных сиропах / Н.А. Голубкина, О.В. Кошелева, М.А. Грум-Гржимайло // Вопр. питания. – 1992. – №1. – С. 67-69.
4. Позняковский В.М. Изменение содержания витаминов в процессе хранения обогащенных мясных рубленых изделий / В.М. Позняковский, А.И. Мглинец, Н.В. Кацерикова // Вопр. Питания. – 1990. – №5. – С. 57-59.
5. Петраш И.П. Обогащение хлебобулочных изделий β -каротином / И.П. Петраш, Л.Н. Шатнюк // Хлебопродукты. – 1996. – №12. – С. 16-17.
6. Жоли М. Физическая химия денатурации белков / М. Жоли ; пер. с франц. – М. : Мир, 1988. – 363 с.
7. Поливода Б.И. Биофизические аспекты радиационного поражения биомембран / Поливода Б.И., Конев В.В., Попов Г.А.. - М.: Энергоатомиздат, 1990.- 160 с.
8. Мейс Дж. Достижения в криогенном охлаждении и замораживании пищевых продуктов / Дж. Мейс // Food Sci. and Technol. Today. 1987. № 2. Р. 79-83.
9. Применение холода для расширения ассортимента и повышения качества пищевых продуктов // Межвуз. сб. науч. тр. – Л. : ЛТИХП, 1988. – 143 с.
10. Черевко О.І. Наукові основи створення та впровадження прогресивних технологій і ефективного обладнання для отримання нового покоління оздоровчих продуктів / О.І. Черевко, Р.Ю. Павлюк, Г.О. Сімахіна // Нові технології та удосконалення процесів харчових

виробництв : зб. наук. праць. – №9. – Х. : Вид-во ХДУХТ, 2007. – С. 57-62.

11. Сімахіна Г.О. Особливості кріогенної технології харчових продуктів і її практична реалізація / Г.Сімахіна // Обладнання та технології харчових виробництв. – №6. – ДонДУЕТ, 2001. – С. 85-89.

12. Сімахіна Г.О. Спосіб одержання сублімованих харчових біодобавок з плодовоовочевої сировини / Г.О. Сімахіна, Н.П. Івчук та ін. // Патент №56005 А від 15.04.03 ; Бюл. №4.

13. Симахина Г.А. Замороженная продукция в традиционной украинской кухне / Г.А. Симахина, Н.В. Наumenko // Продукты и ингредиенты. – 2009. – №3. – С. 67-71.

14. Сублимационная сушка пищевых продуктов растительного происхождения / под ред. В.Г. Поповского. – М. : Пищевая промышленность, 1975. – 335 с.

15. Сімахіна Г.О. Розроблення та вдосконалення технологій цукристих речовин та цукромістких харчових добавок : дис. на здобуття наукового ступеня д-ра техн. наук (05.18.05) / Галина Сімахіна. – К., 1999. – 456 с.

16. Сімахіна Г.О. Заморожування вуглеводовмісної сировини та біохімічні аспекти холодових адаптацій / Г.О. Сімахіна // Вісник ДонДУЕТ. – №1(9). – Донецьк, 2001. – С. 200-206.

17. Сімахіна Г.О. Ефективність та перспективи використання харчових кріодобавок / Г.Сімахіна // Харчова і переробна промисловість. – 1992. – №1. – С. 22-24.

18. Сімахіна Г.О. Екологічні та медико-біологічні аспекти отримання сублімованих мінералізованих продуктів / Г.О. Сімахіна, О.А. Штанько // Наукові праці НУХТ. – 2003. – №14. – С. 14-18.

19. Сімахіна Г.О. Напрями, пріоритети і завдання харчової промисловості зі створення конкурентоорієнтованої продукції / Г.О. Сімахіна // Мат. VIII Міжн. конф. «Нові виклики перед сільськогосподарськими службами Польщі та України», Київ, 11-12 грудня 2006 р. – К., 2006. – С. 17-19.

20. Симахина Г.А. Значение плодовых и ягодных растений в лечебно-профилактическом питании / Г.А. Симахина,

Н.В. Науменко // Продукты и ингредиенты. – 2007. – №10. – С. 12-16.

21. Симахина Г.А. Амарант как сырье для производства пищевых добавок / Г.А. Симахина, Е.М. Корыхалова // Продукты и ингредиенты. – 2007. – №8,9.

22. Симахина Г.А. Черная смородина : перспективы комплексного использования для получения криопродуктов / Г.А. Симахина, Н.В. Науменко // Продукты и ингредиенты. – 2007. – №4. – С. 30-32.

23. Сімахіна Г.О. Вплив фракцій води на температурну стабілізацію біокомпонентів рослинної сировини при заморожуванні / Г.О. Сімахіна // Наукові праці НУХТ. – 2009. – №29. – С. 14-18.

24. Сімахіна Г.О. Динаміка біотрансформації та поведінка при заморожуванні біокомплексу ягід малини / Г.О. Сімахіна // Наукові праці НУХТ. – 2009. – №29. – С. 8-11.

25. Сімахіна Г.О. Біологічна цінність та функціональна дія кріопорошків цукрових буряків / Г.О. Сімахіна // Цукор України. – 2011. – №6. – С. 32-43.

26. Новые технологии витаминных углеводсодержащих фитодобавок и их использование в продуктах профилактического действия / Павлюк Р.Ю., Черевко А.И., Гулый И.С., Симахина Г.А., Соколова Л.М., Дьякова Т.С., Федорова С.С. – Х.-К., 1997. – 258 с.

27. Патент 6562 А Україна. МКІ А23 L 1/212. А 23 Р 1/06. Спосіб переробки citrusових плодів / Гулий І.С., Прядко М.О., Андрущенко В.П., Сімахіна Г.О., Ободович О.М., Дерев'яго І.Б., Самопал В.В. (Україна); УДУХТ. – №94301236; Заявл. 01.07.91; Опубл. 29.12.94; Бюл. № 8-1. – 6 с.

28. Симахина Г.А. Влияние способа обезвоживания на физические и биологические свойства продуктов / Симахина Г.А., Гулый И.С. УГУПТ. – Киев, 1993. – 11 с. – Деп. в ГНТБ Украины 11.05.93, №1301-Ук 93.

29. Сімахіна Г.О. Ефективність та перспективи використання харчових кріодобавок // Експрес-новини : Наука, техніка, виробництво. – 1998. – №1-2. – С. 3-4.

30. Оптимальные технологические параметры криотехнологии плодово-ягодного сырья / Г.А. Симахина, В.П. Андрущенко, В.А. Михайлик, Е.О. Давыдова // Тез. докл. зонального семинара “Состояние и перспективы применения технокриологии в различных отраслях народного хозяйства”. – Пенза : ППИ, 1990. – С.33-35.

31. Красавцев О.А. Калориметрия растений при температурах ниже нуля / О.А. Красавцев. – М.: Наука, 1972. – 117 с.

32. Михайлик В.А. О ложных тепловых эффектах в сканирующей калориметрии влагосодержащих объектов / В.А. Михайлик, Е.О. Давыдова, В.В. Манк // Криобиология. – 1990. – №1. – С. 17-20.

33. Изменение состояния воды в растительном сырье при низкотемпературном обезвоживании / Г.А. Симахина, В.П. Андрущенко, И.С. Гулий, Е.О. Давыдова. УГУПТ. – Киев, 1993. – 10 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 11.05.93, №1303-Ук93.

34. Поведение биологической системы при низкотемпературном обезвоживании / Г.А. Симахина, В.П. Андрущенко, Н.А. Прядко, В.А. Михайлик. УГУПТ. – Киев, 1993. – 10 с. – Рус. – Деп. в ГНТБ Украины 11.05.93, №1304-Ук93.

35. Куцакова В.Е. Расчет времени замораживания бесконечного цилиндра шара / В.Е. Куцакова, Ю.В. Уткин, С.В. Фролов // Холод. техника. – 1996. – №2. – С. 21-22.

36. Математичне моделювання температурного поля при сублімації рослинної сировини / Ю.І. Федоткін, І.С. Гулій, В.І. Асаулук, Г.О. Сімахіна // Наукові праці УДУХТ. – 1993. – №1. – С. 206-210.

37. Механізм зневоднення топінамбура при низьких температурах / Бобрівник Л.Д., Гулій І.С., Сімахіна Г.О. та ін. // Наукові праці УДУХТ. – 1994. – №2. – С. 39-43.

38. Помошникова Н.А. Витаминные ресурсы и их использование / Н.А. Помошникова. – М.: Агропромиздат, 1975. – 214 с.

39. Вигоров Л.И. Биологически активные вещества ягод черной смородины и селекция на улучшение их состава / Л.И. Вигоров. – М. : Колос, 1972. – С. 16-24.

40. Гальченко Ю.Л. Криомеханическое измельчение биологического сырья и пищевых продуктов лечебного и профилактического свойства / Ю.Л. Гальченко // Дезинтеграторная технология : сб. науч. трудов. – К., 1991. – С. 77-79.

41. Huttenrauch R., et al. Mechanical activation of pharmaceutical systems // *Pharmaceutical Research*. 1985. No.6. P. 302-306.

42. Петрова В.П. Биохимия дикорастущих плодово-ягодных растений / В.П. Петрова. – К. : Вища школа, 1986. – 285 с.

43. Колесник А.А. Динамика накопления дубильных веществ и антоцианов в период созревания черной смородины / А.А. Колесник, Н.А. Базанов // Труды БАВ. – Свердловск, 1981. – С. 65-71.

44. Головкина М.Т. Лейкоантоцианы плодов и их синергизм с аскорбиновой кислотой / М.Т. Головкина, Н.В. Новотельнов, В.В. Седова // Фенол. соединения и их биол. функции : сб. науч. тр. – М. : Урожай, 1968. – С. 189-195.

45. Сімахіна Г.О. Математична модель процесу досушування ягід чорної смородини / Г.О. Сімахіна // Наукові праці ОДАХТ. – 1998. – Вип. 18. – С. 232-233.

46. Черевко А.И. О влиянии механического воздействия на витамины и биополимеры при получении каротиноидных пастообразных полуфабрикатов из моркови / Черевко А.И., Погарская В.В., Симахина Г.А. // Актуальні науково-методичні проблеми в підготовці спеціалістів вищої кваліфікації : зб. наук. праць. – Харків : ХДАТОХ, 1997. – Ч. 1. – С. 5-9.

47. Polansky W. et al. Vitamin C Verluste von Obst und Gemüse in Abhängigkeit von Lagertemperatur und Lagerdauer. *Ind. Obst-u. Gemuseverwertung*, 1979. Vol. 64, No. 21. S. 577.

48. Бандуренко Г.М., Симахина Г.А., Кислая Л.В. Перспективы использования процессов механоактивирования растений для расширения ассортимента безалкогольных напитков

профилактического направления: Сб. научн. тр. – Одесса: НПО «ВОТУМ», 1998. – С. 89-92.

49. Нові технології переробки рослинної сировини для виготовлення продуктів харчування з протекторним впливом / Л.В. Кисла, Г.О. Сімахіна, Г.М. Бандуренко, О.К. Єлісєєва, З.М. Романова // Медичний консультант. – 1997. – №2. – С. 38-40.

50. Подрібнення та механоактивація кріопродуктів з рослинної сировини / І.С. Гулий, М.О. Прядко, Г.О. Сімахіна // Тези доповідей Міжн. наук.-техн. конф. «Розробка та впровадження нових технологій і обладнання у харчову та переробні галузі АПК». – К. : Київський технологічний інститут харчової промисловості, 1993. – С. 530-531.

51. Новая технология получения высокодисперсных криопорошков из растительного сырья / Л.В. Кислая, Г.А. Симахина, Г.М. Бандуренко // Материалы конференции «Теория и практика процессов измельчения и разделения». – О. : Одесская государственная морская академия, 1994. – С. 70-74.

52. Симахина Г.А. Теоретические и практические аспекты применения механохимии при получении продуктов лечебно-профилактического действия / Г.А. Симахина // Материалы научной школы стран СНГ «Вибротехнология-95 по измельчению и активации». – О. : Научно-производственное объединение «Вотум», 1995. – С. 38-44.

53. Симахина Г.А. Получение комбинированных продуктов – питания и лечебно-профилактического действия – методами механохимии / Г.А. Симахина, Г.М. Бандуренко // Материалы конференции «Теория и практика процессов измельчения и разделения». – О. : Одесская государственная академия пищевых технологий, 1995. – С. 58-59.

54. Механохимия в производстве продуктов детского и диетического питания из плодоовощного сырья / Л.В. Кислая, Г.М. Бандуренко, Г.А. Симахина, Т.Е. Мудрак, Л.А. Голубева, С.И. Усатюк, Н.П. Мокляк, О.А. Буцько // Сб. докл. Межд. науч. семинара «Механохимия и механическая активация». –

СПб. : Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, 1995. – С. 262-265.

55. Симахина Г.А. Повышение биологической усвояемости криоматериалов как проявление механоактивации / Г.А. Симахина // Материалы 6-й научной школы стран СНГ «Вибротехнология-96 по механической обработке дисперсных материалов и сред». – О. : Научно-производственное объединение «Вотум», 1996. – С. 75-78.

56. Симахина Г.А. Механохимические преобразования при измельчении зерен амаранта / Г.А. Симахина // Известия вузов. Пищевые технологии. – 2003. – №1. – С. 17-22.

57. Сімахіна Г.О. Зміни хімічного складу харчової клітковини при механічному активуванні / Г.О. Сімахіна // Вісник ДонДУЕТ. – 2003. – №1. – С. 151-159.

58. Механохимия природных материалов с целью их использования в свеклосахарном производстве / Л.П. Рева, Г.А. Симахина, В.М. Логвин, В.Ю. Виговский // Известия ВУЗов. Пищевая технология. – 1990. – №4. – С.48-49.

59. Хинт И.А. УДА-технология : Проблемы и перспективы / И.А. Хинт. – Таллинн : Валгус, 1981. – 35 с.

60. Кипнис Б.М. О механизме механохимической модификации при совместной обработке ряда полимеров в дезинтеграторе / Б.М. Кипнис, И.А. Хинт // УДА : сб. науч. статей. – Таллинн : Валгус, 1980. – С.80-85.

61. Власова Н.В. О некоторых проблемах механической активации / Н.В. Власова, Н.Г. Каказей // Тез. докл. Межд. семинара «УДА-технология». – Киев. – Сент. 1991. – С. 8-10.

62. Панасюк Л.Г., Сімахіна Г.О. Подрібнення та активація вапняку для виготовлення високоефективних адсорбентів // Наукові праці УДУХТ. – 1998. – №4. – С. 35-36.

63. Анциферов А.В., Ларина Л.И., Фелоненко С.В. Конструкция и технологические возможности вибрационной мельницы для тонкого измельчения материалов с высокой твердостью // Материалы конф. “Теория и практика процессов измельчения и разделения”. - Одесса, 1995. - С. 48-52.

64. Измельченный известняк для очистки диффузионного сока / Рева Л.П., Симахина Г.А., Логвин В.М., Рээмет О.Г., Шагарова Б.У. // Сахарная свекла. - 1989. - №6. - С.26-29.

65. Бутягин П.Ю. Механохимический синтез. Кинетические аспекты // Сб. докл. Межд. семинара "Механохимия и механическая активация", Спб. - Май 1995 г. - С. 8-14.

66. Вибрационная дезинтеграция твердых материалов / Ревнивцев В.И., Денисов Г.А., Загоратский Л.П., Туркин В.Я. – М. : Недра, 1992. – 430 с.

67. Веркин Б.И., Зиновьев М.В., Повстаный Л.В. Криогенное измельчение фармацевтических и пищевых продуктов. – Харьков: 1985. – 25 с. (Препр. / АН УССР. ФТИНТ; 1-85)

68. Philippon J. Inc dence du blanchiment et de la duree de conservation sur l'evolution des caracteres organoleptiques, de l'activite peroxydacique et de l'acide ascorbique dans les haricots mange-tout congeles / Philippon J., Rouet-Mayer M. // Rev. gen. froid. 1971. Vol. 62, No. 7. P. 685.

69. Jurics E.W. Vergleichende Untersuchungen über den Vitamin C - Gehalt von tiefgekühlten und frischem Gemüse im röhr und gekochten Zausend / E.W. Jurics. Nahrn. 1970. Vol. 14, No. 2. S. 107.

70. Покровский А.А. Роль биохимии в развитии науки о питании: Некоторые закономерности ассимиляции пищевых веществ на уровне клетки и целостного организма / А.А. Покровский. – М. : Наука, 1974. – 127 с.

71. Guha, M. Physical properties of acetylated and enzyme-modified potato and sweet potato flours / Mau Guha et al. // J. Food Sci. June 2007. Vol. 72. P. 249-253.

72. Felldheim W. Neuere Untersuchungen über Ascorbinsäure Analytik, Ascorbigen, Biosynthese. Ind. Obst-u. Gemüseverwertung, 1970. Vol. 55, No.2. S. 27.

73. Goldblith S. The role of food science and technology in freezedehydration of foods / Goldblith S., Karel M., Gusak G. // Food. Technol. 1983. No. 139. P. 258-265.

74. Аввакумова Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумова. – Новосибирск : Наука, Сиб. отд-е, 1986. – 305 с.

75. Одержання продуктів харчування з високим вмістом біологічно активних речовин / І.С. Гулий, М.О. Прядко, Г.О. Сімахіна, В.І. Асаулук // Харчова та переробна промисловість. – 1993. – №10. – С. 9-10.

76. Симахина Г.А. Создание и перспективы использования растительных пищевых добавок профилактического и оздоровительного назначения // Научные и практические аспекты совершенствования качества и экспертиза пищевых продуктов : сб. науч. трудов. – О. : Одесский центр научно-технической и экономической информации Миннауки Украины, 1998. – Вып. 1. – С. 25-29.

77. Комаров Ф.И. Биохимические исследования в клинике / Комаров Ф.И., Коровкин Б.Ф., Меньшиков В.В. – Л. : Медицина, 1981. – 407 с.

78. Алмаши Э. Быстрое замораживание пищевых продуктов / Алмаши Э., Эрдели Л., Шарай Т.; пер. с венг. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 408 с.

79. Залялов А.А. Физиолого-термодинамический аспект транспорта воды по растению / А.А. Залялов. – М. : Наука, 1984. – 135 с.

80. Вода в пищевых продуктах : сб. науч. трудов / под ред. Р.Б. Дакурта. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.

81. Воскобойников Р.А. Сублимационная сушка – перспективный способ консервирования овощного и плодово-ягодного сырья / Р.А. Воскобойников, И.А. Рейтблай // Холодильная техника. – 1987. – № 5. – С. 5-6.

82. Самородова-Бианки Г.Б. Исследование биологически активных веществ плодовых культур / Самородова-Бианки Г.Б., Стрельцина С.А. – Л. : ВИР, 1989. – 85 с.

83. Гулий І.С., Сімахіна Г.О., Андрущенко В.П. Низькотемпературне зневоднення картоплі // Харчова та переробна промисловість. - 1993. - №3. - С. 26-27.

84. Влияние способа обезвоживания на физические и биологические свойства продуктов / Симахина Г.А., Андрущенко В.П., Гулый И.С. УГУПТ. – Киев, 1993. – 11 с. - Деп. в ГНТБ Украины 11.05.93, №1301-Ук 93.

85. The influence of drying upon quality / Groushetsky R., Simakhina G., Gulyi I., Bobrovnik L., Grinenko I. // Proceedings of the Seventh Seminar on Inulin. Belgium: European Fructan Associations, 1998. P.10.

86. Рациональні параметри процесу сублімаційного зневоднення чорної смородини / Асаулюк В.І., Сімахіна Г.О., Щербатюк О.Г., Пальоха М.С., Федоткін Ю.І. // Наукові праці УДУХТ. – 1994. – №2. – С. 94-99.

87. Сімахіна Г.О. Структурні перетворення білкових фракцій амаранту під час заморожування // Харчова промисловість. – 1998. – Вип. 43. – С. 17-22.

88. Симахина Г.А. Поведение основных биоконпонентов амаранта при замораживании // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1998. – №7. – С.39-40.

89. Механізм зневоднення топінамбура при низьких температурах / Бобрівник Л.Д., Гулий І.С., Сімахіна Г.О. та ін. // Наукові праці УДУХТ. – 1994. – №2. – С. 39-43.

90. Кріопорошки амаранту / І.С. Гулий, Г.О. Сімахіна, В.П. Андрущенко, С.М. Клименко // Харчова та переробна промисловість. – 1993. – №10. – С.11.

91. Криосушка – новый метод хранения топинамбура / Л.Д. Бобровник, И.С. Гулый, Г.А. Симахина, В.П. Андрущенко, Г.А. Лезенко, И.Г. Гриненко, Р.И. Грушецкий // Тезисы докладов Третьей Всесоюзной научно-производственной конференции «Топинамбур и топинсолнечник – проблемы возделывания и использования». – О. : Одесское ЦНПО «Корма», 1991. – С. 118-119.

92. An influence of drying methods upon inulin quality / R. Groushetsky, G. Simakhina, I. Gulyi, L. Bobrovnik, I. Grinenko // Sixth Seminar on Inulin. Braunschweig : Federal Agricultural Research Centre, 1996. P. 17.

93. The usage of inulin cryogenous addition in bakery / G. Simakhina, I. Gulyi, V. Dotsenko, I. Grinenko, R. Groushetsky, L. Bobrovnik // International Workshop on Inulin as Medicine and Food Ingredient – Properties and Applications of Inulin. Kyiv : Ukrainian State University of Food Technologies, 1997. P. 13.

94. Low-temperature drying of inulin-containing materials / G. Simakhina, R. Groushetsky, I. Gulyi, L. Bobrovnik, I. Grinenko // International Workshop on Inulin as Medicine and Food Ingredient – Properties and Applications of Inulin. Kyiv : Ukrainian State University of Food Technologies, 1997. P. 10.

95. The role of water phase in formation of microstructure of butter with red beet powder additive / T. Rashevskaya, I. Gulyi, G. Simakhina, N. Pryadko, I. Goyko, N. Tobilevich // International Symposium on “Water management in the design and distribution of quality foods”. Helsinki : University of Helsinki, 1998. P. 202-203.

96. Симахина Г.А. Черная смородина – нетрадиционное растительное сырье / Г.А. Симахина, Н.В. Науменко // Продукты и ингредиенты. – №4 (35), апрель 2007. – С.30-32.

97. Симахина Г.А. Значение плодовых и ягодных растений в лечебно-профилактическом питании / Г.А. Симахина, Н.В. Науменко // Продукты и ингредиенты. – №10 (41), ноябрь 2007. – С. 16-17.

98. Сімахіна Г.О. Роль пектиновмісних харчових продуктів у забезпеченні нормальної життєдіяльності організму / Г.О. Сімахіна, Н.В. Науменко // Науковий світ. – 2004. – №6. – С.27-31.

99. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии. – 1971. – Т. 11, вып. 11. – С. 1929-1956.

100. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Николай Константинович Барамбойм. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М. : Химия, 1978. – 384 с.