

ВИВЧЕННЯ ПОБІЧНИХ ЕФЕКТІВ ПРИ ПОДРІБНЕННІ ГРИБНИХ НАПІВФАБРИКАТІВ

Сімахіна Галина Олександрівна

д. т. н., проф., завідувач кафедри технології оздоровчих продуктів, Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Камінська Світлана Владиславівна

к. т. н., доц., доцент кафедри технології оздоровчих продуктів, Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Межубовський Олександр Михайлович

магістр, Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ряд побічних ефектів у вигляді позитивних хімічних змін, які відбуваються з біокомпонентами грибних напівфабрикатів при їх диспергуванні у дезінтеграторах. Використання методів механохімії та механоактивування викликає часткову деградацію високополімерів харчової клітковини грибів, підвищуючи харчову цінність її біокомпонентів та ступінь засвоєння живим організмом.

Ключові слова: *грибні напівфабрикати, харчова клітковина, диспергування, механохімія, високополімери, дезінтегратор, моносахариди.*

Вступ. У сучасних умовах запорукою здоров'я людини стало не лише повноцінне харчування, а і його профілактичні та оздоровчі функції, які значною мірою визначаються ступенем виведення токсикантів (радіонуклідів, солей важких металів тощо) харчовими волокнами продуктів, регулюванням фізіологічних і біохімічних процесів у органах травлення, підвищеною біодоступністю та засвоюваністю нутрієнтів. Саме до такої групи речовин відносяться харчові волокна грибних напівфабрикатів і нові композиції на їхній основі, які отримано в результаті виконання наукових досліджень у Національному університеті харчових технологій.

Пошук нових джерел харчових волокон інтенсивно триває, як і створення нових продуктів з яскраво вираженою протекторною дією. З цієї точки зору великий інтерес представляють напівфабрикати з культивованих і дикорослих грибів. Гриби цінються як низькокалорійний продукт із малим вмістом жирів, натрію і практично відсутністю нітратів і нітритів, а також як сировина для виробництва лікувально-профілактичних фітопрепаратів із широким спектром дії. Грибний білок має високий ступінь засвоювання в організмі людини: 100- 200 г грибів достатньо для забезпечення добового білкового балансу в людини масою 70 кг. Гриби можна вирощувати протягом року в обладнаних приміщеннях і, незалежно від світлової зони, погодних і ґрунтових умов, збирати урожай з 1 га 11 тис. ц на рік. Для виробництва грибів успішно використовуються субстрати, отримані із вторинних продуктів і відходів сільського господарства. Субстрат після закінчення циклу вирощування є цінним органічним добривом. За прогнозом вчених, у майбутньому 2/3 потреби людини в білках задовольнятиметься за рахунок промислового виробництва їстівних грибів. Уже зараз майже 80 країн світу в штучних умовах вирощують печерицю, гливу звичайну, шиїтаке, опеньок літній, зимовий гриб, кільцевик та інші гриби. Встановлено, що вживання грибів підвищує імунітет людини до різних інфекцій, а також до онкологічних захворювань [1].

Мета досліджень – вивчення побічних ефектів у процесі подрібнення сухих грибних напівфабрикатів і з'ясування можливості цілеспрямованої зміни їхнього хімічного складу для збільшення водорозчинної частки моносахаридів і легкогідролізованих полісахаридів.

Для досягнення поставленої мети використано дезінтеграторне обладнання, яке дає можливість реалізувати механічні та хімічні методи оброблення сировини й отримати продукт із заздалегідь передбаченими властивостями, необхідною дисперсністю та структурою. В якості предметів дослідження взято сухі напівфабрикати культивованих грибів (печериці). Їхня початкова вологість 10-12 %, розмір часток 1-2 мм. Подрібнення проводили у дезінтеграторі УДА та кульковому млині. Характеристика кулькового млина: об'єм барабана 1500 мл, сталеві кульки діаметром 10 мм і загальною масою 1,2 кг, одноразове завантаження матеріалу 30 г, частота обертання барабана 115 об/хв.

Завдяки конструктивним особливостям таких типів подрібнювачів диспергування компонентів сухих грибів відбувається під впливом ударно-розтиральних сил, внаслідок чого на поверхні часток утворюються дефекти, розколи та розломи з накопиченням енергії активування, що і викликає підвищення ефективності подальшої хімічної взаємодії.

За стандартними методиками [2] у подрібнених грибах визначали вміст легкогідролізованих полісахаридів, моносахаридів, водорозчинних сполук (ВРС), вміст лігніну.

Результати досліджень. Механохімія вивчає зміни фізичних і хімічних властивостей речовин, що відбуваються під час дії на них механічних сил у процесах подрібнення, пресування, ультразвукового та криогенного оброблення тощо.

У технології виробництва дієтичних добавок із природної сировини цьому напряму, на жаль, досі не приділено належної уваги, тому дана робота має за мету також підвищити інтерес дослідників до механохімії рослинних матеріалів, наочно показавши на конкретних прикладах, яких результатів можна досягти при механохімічних впливах на рослинну сировину, в даному випадку – сухі грибні напівфабрикати, при її подрібненні у дезінтеграторах.

На підставі результатів виконаних досліджень можна констатувати, що хімічні зміни у вихідній сировині протікають, як правило, у дві стадії [3]. Перша з них – **активування** – полягає у підготовленні сировини шляхом її подрібнення. Друга стадія безпосередньо приводить до позитивних хімічних змін у диспергованій сировині як на поверхні кожної часточки, так і всередині.

Таким чином, можна прогнозувати, що подрібнення сухих грибних напівфабрикатів дасть можливість підвищити біодоступність їхніх компонентів і, відповідно, збільшити їхній фізіологічний ефект.

Механічні методи попередньої підготовки сировини можна здійснювати у пристроях різної конструкції – кулькових, колоїдних та вібромлинах, дезінтеграторах, планетарних, струменевих та інших видах млинів [4]. Як показали результати виконаних нами раніше досліджень [5], збільшення доступної поверхні подрібнюваного матеріалу приводить до значного зростання його реакційної здатності (в 15 разів і більше) і збільшення пористості структури. Є дані [6], що використання механічних методів активування викликає часткову деградацію лігніну, целюлози, геміцелюлоз.

На підставі фізичних уявлень про процес диспергування можна передбачити, що діапазон викликаних механічним активуванням матеріалів змін, ступінь механічного активування залежить як від структури самого матеріалу, так і від величини й типу механічних сил, що впливають на нього.

При використанні кулькових млинів можна для більш ефективного активування матеріалів йти шляхом збільшення маси кульок, а у вібромлинах – збільшуючи і масу кульок,

і амплітуду вібрації. Досвід показав, що при будь-якому підвищенні інтенсивності оброблення виникає максимальна для цих умов кількість дефектів [7].

Були проведені дослідження з активування матеріалів при переривчастій роботі вібротрином, тобто короткочасний процес подрібнення чергувався із зупинками. Інакше кажучи, було застосовано імпульсний режим оброблення, завдяки чому досягнуто значно більшого ступеню механічного активування, ніж при безперервному процесі [8].

Результати цих досліджень і власних спостережень підтверджують думку багатьох учених, що для оптимального плину процесу механічного активування, який з термодинамічної точки зору не є рівноважним, оброблюваний матеріал повинен піддаватись **різким стрибкоподібним змінам** механічних впливів. Сам процес мусить відбуватися швидко, при цьому кожен подальший етап його повинен бути інтенсивнішим за попередній. А для підвищення коефіцієнту корисної дії активуючому пристрою необхідна значна кінетична енергія. Найбільша кінетична енергія досягається шляхом зустрічних ударів при великих швидкостях. Тому для підвищення ефекту активування необхідні численні зустрічні удари часток подрібнюваного матеріалу, які йдуть один за одним при зростаючих відносних швидкостях.

Всі ці особливості покладено в основу конструкції дезінтеграторів УДА, виготовлених Талліннським СКТБ «Дезінтегратор», завдяки чому в них досягаються в багато разів більші імпульсні потужності та частоти, ніж це спостерігається в кулькових млинах. Саме такий дезінтегратор було використано при механоактивуванні сухого грибнового напівфабрикату [1, 5, 7].

Сьогодні розвивається надзвичайно швидкими темпами нова галузь науки – механохімія. З'ясування нових фізичних, хімічних, оптичних, електричних та інших явищ при механоактивуванні різних матеріалів, в тому числі і для харчових технологій, продовжується нині і буде продовжуватись. Наприклад, на основі практичного досвіду різними авторами зроблено висновок, що чим більше число ударів отримують часточки подрібнюваного об'єкту, чим більша швидкість ударів і чим менший інтервал між ними, тим більшу активність має кінцевий продукт. Естонський академік Й.О. Хінт запропонував розглядати механічне активування як перетворення (зміну) структури матеріалу засобами впливу механічних сил, що надають йому нових фізичних та хімічних властивостей.

З метою визначення хімічних змін, що відбулися при його механоактивуванні, було виконано ряд досліджень. У першу чергу досліджували адсорбційну здатність диспергованих часток клітковини, оскільки саме ця її властивість є визначальною при виготовленні широкого спектру дієтичних добавок та функціональних продуктів дезінтоксикаційної дії. За класичною методикою адсорбційну здатність досліджуваних матеріалів визначали ступенем їхньої адсорбції парів води, метанолу та бензолу при температурі 20 °С [8]. Зразки попередньо вакуумували при 20 °С, для чого використовували вакуум-адсорбційну установку з вагами Мак-Бена.

Отримані результати показали, що харчова клітковина сухих грибів має пористу структуру. Узагальнення результатів численних досліджень дає підстави зробити висновок, що адсорбція на харчовій клітковині усіх адсорбатів незворотна навіть при тривалому вакуумуванні зразків. Це свідчить про наявність активних адсорбційних центрів, здатних до утримання значної кількості адсорбатів – 2,8; 1,5; 0,3 ммоль/г⁻¹ для води, метанолу та бензолу, а також про наявність тонких капілярів у пористій структурі харчової клітковини жому, що дає підстави рекомендувати отримані нами зразки в якості природних компонентів для очищення організму від різноманітних токсикантів (радіонуклідів, важких металів тощо).

Досліджено також ті хімічні зміни, які відбулися у порошкоподібному напівфабрикаті. Отримані дані наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Залежність хімічного складу дезінтегрованих напівфабрикатів від типу подрібнювача

Тип подрібнювача	Частота обертання, об/хв	Середній діаметр часток, мкм	Тривалість подрібнення, хв	Вміст ВРС, %	Вміст лігні-ну, %
Контроль	–	900...1150	–	11,6	17,8
Дезінтегратор	1500	95...110	20	24,4	6,5
Кульковий млин	115	210...230	135	14,8	13,5

Аналіз табличних даних дає можливість зробити ряд висновків. Механічні впливи ударної дії викликають зміни структури компонентів сухих грибів, їхньої будови та хімічного складу.

Вивільнення реакційно здатних центрів компонентів рослинної сировини відбувається, очевидно, за рахунок розриву зв'язків «лігнін – вуглеводи» у матриці клітковини. Про це свідчать порівняльні дані вмісту лігніну у вихідній сировині (18,6%) та після оброблення у дезінтеграторі (8,4%) і кульковому млині (16,5%). За рахунок дезінтеграторного оброблення кількість кислотнерозчинного лігніну зменшилась щодо вихідного вмісту на 55%, а після кулькового млина – всього на 11,3%. Отже, при диспергуванні сухих напівфабрикатів у дезінтеграторі спостерігається більш інтенсивна деструкція лігніну. Ймовірно, що це явище супроводжується деполімеризацією, однак для такого твердження необхідні спеціальні дослідження.

Вміст водорозчинних сполук у харчовій клітковині грибів, оброблених у дезінтеграторі, збільшився відносно вихідної кількості на 171%, а після кулькового млина – лише на 32%.

Таким чином, для більш повного використання всіх компонентів сухих грибів при хімічному модифікуванні рослинних матеріалів доцільно вдаватись до інтенсивних методів оброблення. Оброблення грибів у вібромлинах може дати результати, зіставні з отриманими на дезінтеграторі, а використання більш інтенсивних, наприклад електроімпульсних методів, приведе до ще більшого ефекту деструкції та деполімеризації високомолекулярних сполук. Хоча при отриманні нових видів харчової клітковини такі істотні зміни недоцільні, – виконані нами раніше дослідження переконливо показали, що адсорбційна здатність високополімерів прямо пропорційна довжині полімерного ланцюжка [5].

Відомо, що процеси механоактивування супроводжуються появою додаткової кількості карбонільних груп, і це оцінюється за величиною мідного числа [5]. Отримані дані представлено в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність величини мідного числа від основних параметрів механоактивування

Швидкість обертання роторів дезінтегратора, хв ⁻¹	Величина мідного числа при тривалості процесу, хв.								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
50	0,55	0,74	0,83	1,0	1,15	1,22	1,3	1,32	1,32
100	0,55	1,32	1,75	2,06	2,5	2,75	2,82	3,0	3,0
150	0,55	0,86	1,22	1,48	1,74	1,86	2,0	2,0	2,0

Аналіз табличних даних свідчить про те, що для всіх досліджених швидкостей обертання роторів дезінтегратора існує певна тривалість оброблення напівфабрикату, перевищення якої практично не впливає на додатковий вихід карбонільних груп. Вона складає 15 хв. при швидкості обертання – 50 хв⁻¹; 20 хв – при 150 хв⁻¹; 30 хв. – при 100 хв⁻¹. Найбільше карбонільних груп вивільняється при швидкості обертання роторів 100 хв⁻¹, а з її підвищенням – спадає. Так, наприклад, через 20 хв. механоактивування величина мідного числа для швидкості 50 хв⁻¹ збільшується від 0,6 до 1,15 (на 85%); для швидкості 150 хв⁻¹ – від 0,6 до 1,74 (на 158%); для швидкості 100 хв⁻¹ – від 0,6 до 2,50 (на 308%).

Факт зменшення виходу кількості карбонільних груп при переході від 100 до 150 хв⁻¹ можна пояснити тим, що при останній швидкості обертання роторів часточки сухих грибів захоплюються стрімким потоком повітря і «обтікають» пальці роторів дезінтегратора, не потрапляючи у зону дії ударних сил, які, власне, і визначають ступінь деструкції.

Дослідження, проведені методом Раман-спектроскопії, показали, що у процесі механооброблення сухих грибів нові за структурою сполуки, які б відрізнялись від мономерних фрагментів целюлози – геміцелюлоз, не утворюються. Спостерігаються лише деякі зміни у сфері поглинання, що відповідають за коливання ОН-груп.

У роботі [2] зазначається, що механічне оброблення деревини впливає на вміст лігніну та уронових кислот у досліджуваних матеріалах. Для визначення тих розчинних речовин, які вилучено з подрібнених сухих грибів, їх піддали гідролізу. У розчинах гідролізату усіх зразків методом хроматографії виявлено моносахариди: глюкозу, ксилозу та арабінозу. Співвідношення цих моносахаридів представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Динаміка накопичення водорозчинних сполук при подрібненні сухих грибних напівфабрикатів

Моносахариди	Накопичення моносахаридів, %, при тривалості процесу, хв								
	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Арабіноза	2,5	3,08	3,25	4,8	5,8	6,3	7,2	7,5	7,7
Ксилоза	0,9	1,85	2,94	4,8	5,9	6,8	7,9	9,0	10,0
Глюкоза	2,5	4,25	5,80	6,9	8,2	10,0	11,8	13,2	14,8

Аналіз табличних даних показує, що в процесі подрібнення грибів зростає вміст моносахаридів за рахунок деструкції високополімерів. Це сприяє підвищенню ступеня біодоступності компонентів грибів і ефекту їх засвоєння живим організмом у разі виробництва з них дієтичних добавок.

Зростання кількості моносахаридів характерно для всього вивченого діапазону тривалості процесу подрібнення. Найбільш інтенсивно зростає вміст глюкози (понад 10% від початкової концентрації), на 8% зростає вміст ксилози і на 5% – арабінози.

Зважаючи на виняткову роль вуглеводів у функціонуванні організму людини, можна констатувати, що модифіковані механоактивуванням та механодеструкцією компоненти сухих грибних напівфабрикатів відзначатимуться не лише високою адсорбційною здатністю, а й підвищеною харчовою та біологічною цінністю.

Висновки. Хімічні перетворення високомолекулярних компонентів сухих грибів у результаті механохімічного оброблення у дезінтеграторі свідчать про можливість отримання натуральних оздоровчих продуктів та дієтичних добавок підвищеної харчової цінності зі збільшеною концентрацією низькомолекулярних водорозчинних сполук. Вони легко включаються до процесів метаболізму у живому організмі, підтримуючи його функціонування на належному рівні. Для такого об'єкта дослідження, як високополімери

сухих грибів, механічні впливи мають бути достатніми для того, щоб збільшити вихід легкокорозійних сполук і підвищити біодоступність їхніх компонентів. Водночас необхідно зберегти оптимальну кількість зв'язків між ланками макромолекул, що забезпечує високу адсорбційну здатність отриманих природних сорбентів. Адекватний вибір способу хімічної модифікації рослинних джерел та відповідного обладнання дає можливість поліпшити й оптимізувати вирішення різноманітних завдань у галузях харчових технологій, особливо при виробництві нового покоління оздоровчих харчових продуктів та високоефективних дієтичних добавок.

У харчових та хіміко-фармацевтичних виробництвах широко використовуються процеси подрібнення. Перероблення матеріалів у подрібненому вигляді дозволяє значно прискорити їх теплове оброблення, провести різноманітні технологічні процеси з незначними втратами діючих речовин і меншими витратами тепла.

У результаті подрібнення вихідних матеріалів збільшується їхня поверхня, що дає можливість у подальших технологічних процесах підвищити ефективність екстрагування біологічно активних речовин, прискорити розчинення компонентів та активізувати їх хімічну взаємодію.

Процеси подрібнення є основними стадіями і при переробленні вторинних сировинних процесів та відходів виробництва з метою отримання з них якісних кондиційних продуктів і для створення практично безвідходних технологій.

Процес тонкого подрібнення пов'язаний із руйнуванням часток подрібнюваного матеріалу. Руйнування цих часток викликає складні зміни фізичного і хімічного стану, а реакційна здатність кінцевого продукту стає відмінною від активності вихідного матеріалу, здебільшого переважаючи її.

На сьогодні диспергування твердих тіл перетворилось на особливу галузь технологічної науки, котра вивчає механічні сили, необхідні для руйнування структури матеріалів, займається дослідженням та конструюванням дробарок, млинів тощо, включаючи два принципово нові напрями в теорії подрібнення – механохімію та механоактивування. Сутність механоактивування полягає в обробленні матеріалів потужними ударами, які швидко слідує один за одним, в результаті чого спостерігається дефектоутворення структури матеріалів і саме в цих дефектах акумулюється енергія, яка виявляється у подальших технологічних процесах.

Механоактивування різних матеріалів відбувається у спеціальних подрібнювачах – дезінтеграторах. Завдяки конструктивним особливостям дезінтеграторів у подрібнюваних матеріалах проходять зміни їх фізико-хімічних властивостей внаслідок утворення нової поверхні – диспергування – і, як результат, накопичення в кристалах дефектів різного роду – активування.

Прискорений розвиток механохімії, механосинтезу та механоактивування останнім часом спостерігається в різних галузях промисловості. Ця область інтенсивних фізичних впливів вимагає до себе особливої уваги, оскільки може привести до істотних змін у технологічній інфраструктурі економіки України.

Список джерел

1. Сімахіна Г.О., Науменко Н.В., Межубовський О.М. Культивовані гриби – джерело нутрієнтів для виробництва харчових продуктів та дієтичних добавок. *Наукові праці НУХТ*. 2022. Т. 28, №2. С. 118-131.
2. Франчук В.П., Надутый В.П., Егурнов А.В. Оценка технологических параметров валкового вибрационного классификатора. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2013. №2. С. 60-63.
3. Франчук В.П., Анциферов А.П., Куница В.Ф. Определение параметров движения материала по рабочей поверхности грохота с продольными рифлями. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2018. №4(91). С. 36-45.
4. Markl, D., Zeitler Axel, J. A review of disintegration mechanisms and measurement techniques. *Pharmaceutical research*. 2017. Vol. 34(11). P. 890-917.
5. Сімахіна Г.О., Науменко Н.В. Перспективні технологічні процеси виробництва оздоровчих продуктів: підручник. Київ: НУХТ, 2023. 282 с.
6. Корнілович Б.Ю., Андрієвська О.Р., Племянніков М.М., Спасьонова Л.М. Фізична хімія кремнезему і нанодисперсних силікатів: навчальний посібник. Київ: «Освіта України», 2013. 178 с.
7. Кипнис Б.М. Измельчительное и эмульгирующее оборудование, выпускаемое АО «Дезинтегратор» / Б.М. Кипнис, Я. Кюлавийр // Материалы 6-й науч. школы стран СНГ «Вибротехнология-96», Одесса, НПО «ВОТУМ», сентябрь 1996 г. Одесса, 1996. С. 73-75.
8. Барбаш В.А, Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів: навчальний посібник. Київ: Каравела, 2018. 440 с.