

УДК 664.014

Г.О. Сімахіна, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

МОДИФІКАЦІЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ХАРЧОВОЇ КЛІТКОВИНИ МЕХАНОАКТИВУВАННЯМ

Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено ряд хімічних змін, які протікають у матеріалах при їх диспергуванні у пристроях спеціальної конструкції – дезінтеграторах. Використання механічних методів активування викликає часткову деградацію високополімерів харчової клітковини, підвищуючи харчову цінність її біокомпонентів та ступінь засвоєння живим організмом.

Ключові слова: харчова клітковина, диспергування, механохімія, високополімери, подрібнювачі, моносахариди.

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), регулюванням фізіологічних і біохімічних процесів у органах травлення, підвищеною біодоступністю та засвоюваністю нутрієнтів. Саме до такої групи речовин відносяться харчові волокна і нові композиції на їхній основі, які отримано в результаті виконання наукових досліджень у Національному університеті харчових технологій.

Хімічний склад основних складових цих композицій детально досліджено при виконанні даної роботи, і він, як правило, узгоджується з результатами досліджень інших авторів [1].

Метою цього дослідження є з'ясування можливості цілеспрямованої зміни хімічного складу харчової клітковини для збільшення водорозчинної частки моноцукридів і легкогідролізованих полісахаридів. Для досягнення цієї 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.

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 біологічно активних добавок до їжі 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 – при її подрібненні у пристроях спеціальної конструкції.

На підставі результатів виконаних досліджень можна констатувати, що хімічні зміни у вихідній сировині протікають, як правило, у дві стадії [2]. 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 харчової клітковини дасть можливість підвищити біодоступність її компонентів і, відповідно, збільшити їхній фізіологічний ефект.

Механічні методи попередньої підготовки сировини можна здійснювати у пристроях різної конструкції – кулькових, колоїдних та вібротлинах, дезінтеграторах, планетарних, струменевих та інших видах млинів [3]. Як показали результати виконаних нами раніше досліджень [4], збільшення доступної поверхні подрібнюваного матеріалу приводить до значного

зростання його реакційної здатності (в 15 разів і більше) і збільшення пористості структури. Є дані [5], 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 вібротлинах – збільшуючи і масу кульок, і амплітуду вібрації. Досвід показав, що при будь-якому підвищенні інтенсивності оброблення виникає максимальна для цих умов кількість дефектів [6].

Були проведені дослідження з активування матеріалів при переривчастій роботі вібротлина, 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 [7].

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 харчової клітковини [8].

З метою визначення хімічних змін, що відбулися при механоактивуванні харчової клітковини, було виконано ряд досліджень. В першу чергу досліджували адсорбційну здатність диспергованих часток клітковини, оскільки саме ця її властивість є визначальною при виготовленні широкого спектру біологічно активних добавок та продуктів функціонального призначення дезінтоксикаційної дії. За класичною методикою адсорбційну здатність досліджуваних матеріалів визначали ступенем їхньої адсорбції парів води, метанолу та бензолу при температурі 20°C [6]. Зразки попередньо вакуумували при 20°C, для чого використовували вакуум-адсорбційну установку з вагами Мак-Бена.

Отримали ізотерми адсорбції-десорбції, що мають S-подібну форму, характеризуються гістерезисом, тобто харчова клітковина має пористу структуру. Узагальнення результатів численних досліджень дає підстави зробити висновок, що адсорбція на харчовій сировині 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, що дає підстави рекомендувати зразки, отримані за нашою технологією, в якості природних компонентів для очищення організму від різноманітних токсикантів (радіонуклідів, важких металів тощо).

Для досліджень використовували також харчову клітковину з пшеничних та вівсяних висівок, насичену екстрактами лікарських трав, та в композиції з гідробіонтами. Початкова вологість клітковини 8...10%, розмір часток 0,8...1,1 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 барабану 115 об/хв..

Завдяки конструктивним особливостям таких типів подрібнювачів диспергування харчової клітковини 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 [9] у подрібненій клітковині визначали вміст легкогідролізованих полісахаридів, моносахаридів, водорозчинних сполук (ВРС), вміст лігніну за Комаровим.

Це характеризувало ті хімічні зміни, які відбулися у сировині. Отримані дані наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Залежність хімічного складу диспергованої клітковини від типу подрібнювача

Тип подрібнювача	Частота обертання, об/хв	Середній діаметр часток, мкм	Тривалість подрібнення, хв	Вміст ВРС, %	Вміст лігніну, %
Контроль	–	800...1100	–	13,4	18,6
Дезінтегратор	1500	85...120	20	36,4	8,4
Кульковий млин	115	170...205	135	17,8	16,5

Аналіз табличних даних дає можливість зробити ряд висновків. Механічні впливи ударної дії викликають зміни структури харчової клітковини, її будови та хімічного складу. Вивільнення реакційноздатних 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 кислотонерозчинного лігніну зменшилась щодо вихідного вмісту на 55%, а після кулькового млина – всього на 11,3%. Отже, при

диспергуванні клітковини 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, обробленій у дезінтеграторі, збільшився відносно вихідної кількості на 171%, а після кулькового млина – лише на 32%.

Таким чином, для більш повного використання всіх компонентів харчової клітковини при хімічному модифікуванні рослинних матеріалів доцільно використовувати інтенсивні методи оброблення. Оброблення харчової клітковини у вібротлинах 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.

Відомо, що процеси механоактивування супроводжуються появою додаткової кількості карбонільних груп, і це оцінюється за величиною мідного числа [10]. 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 харчової клітковини, 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 клітковини захоплюються стрімким потоком повітря і «обтікають» пальці роторів дезінтегратора, не потрапляючи у зону дії ударних сил, які, власне, і визначають ступінь деструкції.

Щоб з'ясувати поведінку при механоактивуванні компонентів екстрактів лікарських трав і гідробіонтів, призначених для збагачення харчової клітковини, отримані зразки досліджували методом Раман-спектроскопії.

Результати показали, що немає істотних змін у діапазоні довжин хвиль $600 \dots 1400 \text{ см}^{-1}$ у спектрах зразків. Отримані спектри, незалежно від певних відмінностей композиційного складу, практично ідентичні.

Тобто, у процесі механооброблення клітковини нові за структурою сполуки, які б відрізнялись від мономерних фрагментів целюлози – геміцелюлоз, не утворюються, а компоненти екстрактів лікарських трав не піддаються руйнуванню. Спостерігаються лише деякі зміни у сфері поглинання, що відповідають за коливання ОН-груп.

У роботі [10] зазначається, що механічне оброблення деревини впливає на вміст лігніну та уронових кислот у досліджуваних матеріалах. Для визначення тих розчинних речовин, які вилучено з подрібненої харчової клітковини, їх піддали гідролізу. У розчинах гідролізату усіх зразків методом паперової хроматографії виявлено моносахариди: глюкозу, ксилозу та арабінозу. Для харчової клітковини, насиченої екстрактами лікарських трав, співвідношення цих моносахаридів представлено в табл. 3.

Таблиця 3. Динаміка накопичення водорозчинних сполук при подрібненні харчової клітковини

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 клітковини зростає вміст моносахаридів за рахунок деструкції високополімерів. Це сприяє підвищенню ступеня біодоступності компонентів клітковини і ефекту їх засвоєння живим організмом.

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 прогнозувати, що модифікована механоактивуванням харчова клітковина відзначатиметься не лише високою адсорбційною здатністю, а й підвищеною харчовою цінністю.

Висновки. Результати виконаних досліджень щодо хімічних перетворень харчової клітковини різного складу після механохімічного оброблення у дезінтеграторі свідчить про можливість отримання натуральних продуктів та напівфабрикатів 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 харчова клітковина, механічні впливи мають бути достатніми для того, щоб збільшити вихід із клітковини легкокорозчинних сполук і підвищити біодоступність її компонентів. Водночас необхідно зберегти оптимальну кількість зв'язків між ланками

макромолекул, що забезпечує високу адсорбційну здатність отриманих природних сорбентів.

Адекватний вибір способу хімічної модифікації нутрієнтів та відповідного обладнання дає можливість поліпшити й оптимізувати вирішення різноманітних завдань у галузях харчових технологій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тюрина Ж.П. Вторичное растительное сырье и способы улучшения его качества. – Кишинев: Штиинца, 1989. – 91 с.
2. Вибрационная дезинтеграция твердых материалов / В.И. Ревнивцев, Г.А. Денисов, Л.П. Загоратский, В.Я. Туркин. – М.: Недра, 1992. – 430 с.
3. Ревнивцев В.И., Крупка Т.И., Быкасов С.П. Дробильно-размольное оборудование и технология дезинтеграции: Сб. научн. Тр. ЛТИХПГ. – Л.: Машиностроение, 1989. – С. 25-31.
4. 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. – 1984. – №4. – С. 48-49.
5. Сеницын А.П., Гусаков А.В., Черноглазов В.М. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов: Уч. пособие. – М.: МГУ, 1995. – 276 с.
6. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – К.: Наукова думка, 1992. – 248 с.
7. Трофимова Л.Е. Исследование особенностей поведения высокодисперсных порошков при вибрации // Материалы науч. конф. стран СНГ «Коллоидная химия и физико-химическая механика дисперсных систем», Одесса, НПО «ВОТУМ», сентябрь 1997 г. – Одесса, 1997. – С. 63-65.
8. Кипнис Б.М., Кюлавийр Я. Измельчительное и эмульгирующее оборудование, выпускаемое АО «Дезинтегратор» // Материалы 6-й науч.

- школы стран СНГ «Вибротехнология-96», Одесса, НПО «ВОТУМ», сентябрь 1996 г. – Одесса, 1996. – С. 73-75.
9. Оболонская А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: Уч. пособие для вузов. – М.: Экология, 1991. – 178 с.
10. Роговин З.А. Химия целлюлозы. – М.: Химия, 2002. – 326 с.

Г.А. Симахина

Модификация химического состава пищевой клетчатки механоактивированием

Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден ряд химических изменений, происходящих в материалах при их диспергировании в устройствах специальной конструкции – дезинтеграторах. Применение механических методов активирования вызывает частичную деградацию высокополимеров пищевой клетчатки, повышая пищевую ценность ее биоконпонентов и степень усвоения живым организмом.

Ключевые слова: пищевая клетчатка, диспергирование, механохимия, высокополимеры, измельчители, моносахариды.

G. Simakhina

Modification of chemical composition of food cellulose by mechanoactivation

The sequence of chemical changes in materials during their dispersion in specially constructed devices (disintegrators) was theoretically proved and experimentally confirmed in this article. The author showed that the usage of mechanical methods of disintegration leads to partial degradation of food cellulose high-polymers, which would raise the nutritional value of its components and therefore increase the grade of its absorption by live organism.

Keywords: food cellulose, dispersion, mechanical chemistry, high-polymers, disintegrators, monosaccharide.

Надійшла до редколегії 03.10.2012