

## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ЭКСТРУЗИИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЗЕРНОПРОДУКТОВ

**В статье исследуется сорбирующая способность экструдатов зернопродуктов, полученных при различной тепловой обработке, по отношению к тяжелым металлам.**

За последние годы значительно возросло число работ, посвященных изучению химии, технологии выделения пищевых волокон (ПВ), физиологии и использованию их в питании [1]. Это обусловлено определившейся необходимостью содержания ПВ в ежедневной пище, значительным влиянием на течение ряда заболеваний.

Установлено, что в состав комплексов ПВ помимо биополимеров, определяющих непосредственно термин «пищевые волокна» (лигнин, целлюлоза, пектин, гемицеллюлозы) входят сопутствующие вещества (крахмалы, липиды, белковые, минеральные и дубильные вещества и др.), количество и соотношение которых в исходном сырье и выделенных препаратах ПВ различно. Таким образом, ПВ – сложный комплекс биополимеров линейной и разветвленной структуры, значительной величины молекулярной массы. Присутствие первичных и вторичных гидроксильных (целлюлоза, гемицеллюлозы), фенольных (лигнин), карбоксильных групп (гемицеллюлозы, пектиновые вещества) обуславливает межмолекулярное взаимодействие (водородные связи) различной плотности упаковки, способность сорбировать воду и другие полярные молекулы и ионы. Поэтому для ПВ характерен ряд физико-химических свойств, в том числе водоудерживающая способность, ионообменные и другие особенности. ПВ взаимодействуют с белками, ферментами, гормонами, продуктами распада углеводов, пептидами и аминокислотами, жирными и другими кислотами в процессе пищеварения в желудочно-кишечном тракте [5]. Характер этих превращений зависит от состава ПВ, содержания в них тех или иных полимеров, их строения, взаимосвязи и плотности межмолекулярной упаковки, соотношения аморфных и кристаллических участков волокон. Количество и соотношение биополимеров, входящих в ПВ, различно, поэтому к пищевым волокнам можно отнести [2]:

1) исходное растительное сырье, содержащее до 30% ПВ (побочные продукты переработки зерна, фруктовые выжимки, очистки, травы, ряд овощей и др.);

2) полуконцентраты ПВ, включающие 30-60% собственно волокон (отруби зерна и др.);

3) концентраты ПВ, содержащие 60-90% этих компонентов (концентраты ПВ томатных выжимок, виноградной лозы, пшеничных отрубей и др.);

4) изоляты ПВ, в которых более 90% собственно ПВ (лигнин, целлолигнин, целлюлоза, холоцеллюлоза различного сырья и т. д.). В процессе производства муки на мельницах, крупы – на крупяных заводах проводится фракционирование зерна, отделяются цветочные пленки, оболочки, формирующие вместе с алейроновым слоем и частью измельченного ядра отруби, мезгу, лузгу, мучки, идущие в основном в корм животным. То есть основная часть ПП, полученных при переработке зерна, составляют поверхностные слои зерна, в основном состоящие из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, являющихся основой пищевых волокон. Из данной классификации видно, что к ПВ можно отнести побочные продукты переработки зерна, которые являются сырьем для получения кормов для скормливания сельскохозяйственным животным.

Проводились исследования сорбционных свойств различного растительного сырья с целью их применения в качестве энтеросорбентов и выделенных из него ПВ [1]. Энтеросорбенты – продукты, используемые для связывания метаболитов и токсинов, а также других веществ в пищеварительном тракте. Они перспективны при решении вопросов снижения поступления в организм человека и животного экологически вредных веществ (в том числе радионуклидов, пестицидов, тяжелых металлов), профилактики и лечения ряда заболеваний.

Для пищевых добавок, используемых в качестве энтеросорбентов, характерна твердая структура и значительная, как правило физи-

ческая, ионная сорбция [1]. Сорбционные свойства различного растительного сырья и пищевых волокон можно объяснить строением растительной клетки. ПВ, формирующие клеточные стенки различных растений, в основном содержат целлюлозу, полисахариды гемицеллюлоз, пектиновые вещества, лигнин. Ряд из них (гемицеллюлозы) частично ковалентно связаны с лигнином, белком, а целлюлоза и часть остальных высокомолекулярных веществ взаимодействуют за счет водородных связей и других физических сил. Строение этих веществ, их межмолекулярное взаимодействие определяют свойства ПВ в целом, в том числе способность удерживать влагу, ионообменные и другие особенности, поведение при кулинарной обработке и влияние на качество пищи [2]. Стенки растительной клетки построены из нескольких слоев. Наружный – образует первичную стенку, внутренний – вторичную. Ее в свою очередь формируют внутренний, средний и внешний слои. Каждый из них сформирован из ряда биополимеров и отличается их взаимным расположением и соотношением целлюлозы, гемицеллюлоз, пектиновых веществ, лигнина и сопровождающих их соединений-спутников [2].

Целлюлоза [1] составляет в пищевых волокнах примерно одну треть. Ее содержание в растительной пище около 1%, но она в значительной степени структурирует пищу. Целлюлоза плохо переваривается в кишечнике. Ее усвояемость в большей степени определяется происхождением, содержанием в пищевом рационе и характером предварительной обработки и колеблется в среднем от 6 до 23%. Так, например, перевариваемость целлюлозы пшеничных отрубей – порядка 15%. Целлюлоза в пищеварительном тракте человека стимулирует деятельность кишечника, усиливая его перистальтику, нормализует деятельность кишечной микрофлоры, сорбирует стерилы, препятствуя их всасыванию, способствует выделению холестерина. Целлюлоза – полимер р-D-глюкопираноз в одревесневших клеточных стенках находится в волокнообразной форме (фибриллы диаметром до 3,5 нм), сформированной из параллельно расположенных макромолекул, объединяемых водородными связями. Элементарные фибриллы организованы как из аморфных участков, более доступных для про-

никновения низкомолекулярных веществ (например, воды и ионов водорода, гидроксидов и других), так и из кристаллических участков, более уплотненных и менее доступных. Предполагается, что на поверхности всех микрофибрилл имеется слой молекул ксилоглюкана, сорбированный за счет водородных связей [1]. Согласно имеющимся обширным публикациям по сорбционным свойствам целлюлозы, ее также следует отнести к сорбентам, имеющим развитую систему капилляров [5]. В небольшом количестве ПВ сопутствуют пектиновые вещества – полигалактурониды, содержащиеся как в наземных, так и в водных растениях. Они входят в состав клеточных стенок и межклеточных образований. В клетках они ассоциированы с целлюлозой, ГМЦ и лигнином. Построены из галактуроновой кислоты и сопутствующих ей L-арабинозы, D-галактозы, L-рамнозы, L-фукозы. Часть остатков галактуроновой кислоты этерифицирована метанолом по карбоксильной группе [1]. В большинстве случаев пектиновые вещества – гетерополисахариды. Установлено, что пектины играют роль энтеросорбентов экологически вредных веществ: радионуклидов, солей тяжелых металлов, многих токсичных органических веществ, выводя их из организма. Лигнин натуральной растительной ткани представляет собой сложный неупорядоченный полимер, построенный из структурных элементов частично окисленных метилированных производных фенилпропана, содержащих различное количество гидроксильных, карбоксильных и фенольных групп [167-169].

При относительно простом и малом наборе исходных мономеров макромолекула лигнина характеризуется чрезвычайной сложностью химической структуры. Эта сложность обусловлена разнообразием связей между мономерами и нерегулярностью их чередования. Основные фенилпропановые единицы лигнина соединены эфирными (-C-O-C-) и углерод-углеродными (-C-C-) связями. Сорбционные свойства лигнина обусловлены его строением и развитой поверхностью. Так, объем пор лигнина, определенный по сорбции паров бензола, оказался равным 1,7 м<sup>3</sup>/г, а удельная поверхность – 3,7 м<sup>2</sup>/г, т. е. в несколько раз выше, чем в целлюлозе. Сорбция лигнином водяных паров сопровождается явлением набухания, что способствует

увеличению его удельной поверхности до 100 м<sup>2</sup>/г. Опубликованы данные о сорбции пищевыми волокнами органических соединений, ионов металлов, нитрат-ионов [1]. Изучались сорбционные свойства продуктов переработки зерна по отношению к ионам ТМ [1].

Установлена способность муки, полученной из бобовых культур, связывать ионы кадмия [1]. Исследовалась сорбция крупяными изделиями (пшено и рис шлифованные, гречневая ядрица, кукурузная, перловая, овсяная крупы) ионов меди (II), хрома (VI), железа (II) из водных растворов их солей [1]. Таким образом, сырье растительного происхождения проявляет свойства энтеросорбентов. Однако в литературе нет сведений о влиянии термической обработки зернопродуктов на их сорбционные свойства. В настоящее время наиболее перспективным является получение кормов путем экструзионной обработки зерна и его побочных продуктов в экструдере, причем давление при горячей экструзии может достигать 10 МПа, а температура до 160 градусов.

Необходимо отметить, что практикуемая специальная обработка кормов с высоким уровнем клетчатки (к которым относится гранулирование и различные виды экструзии) обеспечивает наибольшую доступность питательных веществ для животных при скармливании, облегчает механическую и ферментативную переработку кормов в пищеварительном канале, а также улучшает вкусовые свойства корма и аппетит у животных [4]. Пищевая ценность изолированных белковых продуктов, их перевариваемость и функциональные свойства в значительной степени зависят не только от биохимической характеристики исходного белоксодержащего сырья, а также и от параметров технологического процесса, что указывает на необходимость разработки для каждого вида сырья оптимальных технологических режимов, при которых обеспечивалось бы хорошее качество и экологическая безопасность произведенного продукта.

Согласно результатам различных исследований [1] под действием технологических факторов процесса производства (высокая температура, давление, механическое воздействие), например, белковый комплекс зародыша кукурузы претерпевает сложные измене-

ния, связанные с деструкцией и денатурацией белка, в жмыхе значительно снижается содержание водо- и солерастворимых фракций белка, а также небелковых азотистых соединений и увеличивается содержание щелочерастворимой фракции неэкстрагируемых азотистых веществ плотного остатка. Высокая температура влияет на степень денатурации белка, которая может быть различной – от незначительных структурных изменений до полного изменения расположения пептидных цепей. В результате денатурации сильно снижается растворимость белков и их усвояемость животным организмом; денатурированные белки в значительной степени теряют физиологическую активность. При тепловой денатурации происходит разрыв водородных связей между цепями, а связи между гидрофобными группами начинают плавиться. Снижение растворимости, даже полная нерастворимость нагретого белка является, по-видимому, результатом образования новых межмолекулярных связей [1]. То есть при получении экологически безопасных кормов путем экструзии необходимо осознанно применять ее определенный вид – холодную, теплую или горячую с учетом негативных или положительных химических превращений, происходящих в сырье. Известны технологии приготовления кормов из фуражного зерна, бобовых, отходов зерноперерабатывающего производства (лузги гречихи, отрубей, семян трав), шротов масличных культур (подсолнечника, рапса), в которых используются добавки сорбционно-активных веществ. Например, предложена технология обработки зерна методом экструдирования с добавками сапонита, которая позволяет получать кормовые смеси с улучшенными питательными свойствами и физико-механическими характеристиками: с объемным весом от 0,2-0,3 т/м<sup>3</sup> до 1,1 т/м<sup>3</sup>. Сапонит (мыльный камень) – это щелочной алюмосиликат, в основе кристаллической решетки находится магний, имеющий высокие связующие, адсорбционные и катионообменные свойства. Сапонит также служит препаратом для профилактики и лечения диареи у молодняка животных и птицы. Сапонит является хорошим сорбентом радионуклидов и тяжелых металлов

в желудке животных и птицы. Поэтому он способствует получению экологически чистой животноводческой продукции, что является очень важным и актуальным для загрязненных территорий [5]. То есть получение экологически чистых кормов путем экструзионной обработки возможно, если рассматривать экструзию как один из способов снижения содержания ТМ через механизм сорбции.

Задачей нашего исследования было выяснение влияния различных видов экструзионной обработки кормов на получение продукта, регулирующего минеральный обмен в организме животных. В качестве объекта исследования использовалось сырье, отобранное на Оренбургском комбикормовом заводе: рассыпная кормосмесь («смесь кормовая для жвачных животных», с содержанием белка не менее 7% и не менее 40 кормовых единиц), зерноотходы и отруби пшеничные. Исследуемое сырье было получено из пшеницы, выращенной в основном в следующих районах Оренбургской области: Оренбургский, Соль-Илецкий, Саракташский, Шарлыкский районы.

Для подтверждения сорбирующих способностей экструдатов была проведена серия опытов на зернопродуктах (отруби, кормосмесь, зерно), подвергнутых различной тепловой обработке. На основе способа *in vitro* была предложена оригинальная методика изучения сорбционных свойств образцом ТМ. Изучались сорбционные свойства в зависимости от времени инкубации образца в растворе и от кислотности раствора. Раствор был смоделирован на основе минерального состава химуса сельскохозяйственных животных.

Цель варьирования времени выдержки и значения рН (от кислой до щелочной среды) заключалась в том, чтобы установить динамику и статику механизма сорбции по отношению к меди и цинку.

Методология эксперимента заключалась в следующем.

Моделирование химуса состояло в том, что в раствор вводились соли Zn и Cu, концентрация которых была искусственно увеличена в 10 раз, это было сделано с целью повышения точности определения остаточного содержания химических элементов. Кроме того, такая концентрация введенных солей позволяла доста-

точно достоверно оценить сорбционные свойства продукта.

Выбор данных элементов основан на том, что они наиболее распространены, содержатся в зернопродуктах и обладают наиболее высокой токсичностью. Необходимо отметить, что эти химические элементы присутствуют в составе химуса сельскохозяйственных животных. Проводилась предварительная подготовка образца исследуемого продукта. Навеска исследуемого образца (полученная при различных температурных видах экструзии) измельченного до консистенции пудры массой 5 г помещалась в 50 мл подготовленного раствора.

На первом этапе исследования образца проводились при постоянном значении рН раствора, равном 1, при различном времени инкубации продукта в растворе. Раствор, в который помещался испытуемый образец, готовили на основе фиксанала 0,1 н раствора HCl, и вводимой соли металла. Раствор с образцом выдерживали в течение определенного интервала времени. Период времени инкубации образца варьировали от 1 часа до 24 часов. Через определенный период времени (1, 3, 6, 24 часа), затем производили фильтрацию раствора с образцом.

Таблица 1. Степень сорбции отрубей в зависимости от времени и рН

Образец	Время t (час)	Степень сорбции (%)		рН	Степень сорбции (%)	
		Zn	Cu		Cu	Zn
рассыпные	1	61,2	50,7	1,63	36,5	39,3
	3	73,7	50,7	1,89	60,9	43,3
	6	74,2	62,1	2,93	59,8	63,3
	24	74,8	65,3	7,01 8,15	60,3 60,4	64,2 64
холодная экструзия	1	74,5	56,9	1,63	23,7	45,9
	3	76,3	57,5	1,89	53,5	56,2
	6	77,2	62,3	2,93	55,5	68
	24	77,2	64,1	7,01 8,15	55,3 56,9	68,2 68,2
теплая экструзия	1	80,4	63,6	1,63	50,6	53,03
	3	80,6	66,9	1,89	64,7	64,54
	6	80,9	69,2	2,93	69,3	71,81
	24	81,3	69,6	7,01 8,15	70 70,4	72,8 73,9
горячая экструзия	1	85	71,3	1,63	60,4	58,4
	3	85,3	76,3	1,89	67,5	66,4
	6	86	79,2	2,93	80,4	79,5
	24	86,2	80,3	7,01 8,15	80,9 81,2	78,6 78

Таблица 2. Степень сорбции кормосмеси в зависимости от времени и рН

Образец	Время t (час)	Степень сорбции (%)		рН	Степень сорбции (%)	
		Zn	Cu		Cu	Zn
рассыпная	1	53,9	47,3	1,63	9,38	9,6
	3	62,8	51,2	1,89	35,4	14,5
	6	64,5	54,7	2,93	38	16,36
	24	64,8	55,5	7,01 8,15	38,3 38,0	16,6 16,6
холодная экструзия	1	67,5	53,8	1,63	36,3	20,06
	3	70,4	54,4	1,89	38,6	25,4
	6	71,0	57,0	2,93	39,3	26,5
	24	71,2	57,6	7,01 8,15	39,6 39,6	26,9 27,1
теплая экструзия	1	72,7	59,0	1,63		25,3
	3	76,9	62,4	1,89		31,6
	6	77,8	63,3	2,93		34,6
	24	78,1	63,5	7,01 8,15		34,8 34,8
горячая экструзия	1	75,6	65,5	1,63	51,5	28,7
	3	77,2	68,4	1,89	54,1	34,5
	6	78,3	70,7	2,93	56,3	35,6
	24	78,7	71,0	7,01 8,15	56,9 57	35,9 36,2
гранулированная	1	74,5	64,1	1,63	50,7	27,1
	3	77,1	66,0	1,89	51,6	32,8
	6	77,5	66,9	2,93	54,3	35,3
	24	78,6	69,2	7,01 8,15	55,6 56,4	35,6 35,9

Таблица 3. Степень сорбции зерна в зависимости от времени и рН

Образец	Время t (час)	Степень сорбции (%)		рН	Степень сорбции (%)	
		Zn	Cu		Cu	Zn
рассыпные	1	49,0	45,2	1,63	6,0	3,9
	3	54,5	48,0	1,89	16,6	10,4
	6	56,9	51,6	2,93	18,0	11,5
	24	57,4	53,5	7,01 8,15	18,3 18,4	13,1 13,3
холодная экструзия	1	54,8	49,6	1,63	16,1	7,22
	3	65,9	51,2	1,89	19,3	18,03
	6	68,0	54,1	2,93	21,0	20,0
	24	68,1	54,4	7,01 8,15	21,2 21,3	22,1 22,4
теплая экструзия	1	70,4	56,6	1,63	36,3	14,6
	3	73,7	58,6	1,89	39,6	20,3
	6	74,2	60,9	2,93	40,9	21,6
	24	74,3	61,5	7,01 8,15	42,9 43,0	23,3 23,4
горячая экструзия	1	72,2	57,8	1,63	40,6	21,2
	3	73,9	60,9	1,89	44,1	26,2
	6	74,0	61,3	2,93	44,9	30,4
	24	74,8	61,2	7,01 8,15	45,2 45,2	31,3 31,5

Фильтрат анализировали на остаточное содержание металла в растворе (Cu, Zn) на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-4. Эффективность сорбционных свойств продукта оценивали по разнице в показаниях прибора на контрольном (без корма) и испытуемом образце (с кормом).

Результаты эксперимента помещены в таблицы 1-3.

На основании полученных результатов были построены графики (рисунок 1-2) зависимости степени сорбции ТМ образцом из раствора от времени инкубации. Видно, что равновесие сорбции достигается за время, равное 3 часа, причем наилучшей сорбционной способностью обладает образец, подвергнутый горячей экструзии.

Второй этап исследования состоял в том, что образец помещался в раствор с переменным значением рН (от кислой до щелочной среды). Фильтрат анализировали на остаточное содержание металла в растворе (Cu, Zn) на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-4. Эффективность сорбционных свойств продукта оценивали аналогично первому этапу. Исследование проводили при фиксированном значении времени 24 часа. На основании полученных результатов были построены графики (рисунок 3-4) зависимости степени сорбции ТМ от различного значения рН.

Из графиков видно, что в сильно кислой среде (рН<2) степень сорбции резко падает, очевидно, в сильно кислой среде комплексы ТМ с аминокислотами неустойчивы. А при рН, равном 4, сорбция ТМ образцом высокая. Наилучшей сорбционной способностью обладает образец, подвергнутый горячей экструзии.

Проанализировав полученные результаты и построенные на основании их зависимости, установили следующее:

1. Эксперименты выявили, что экструдаты изготовленные на основе зернопродуктов (отруби, кормосмесь, зерно) и полученные при различной тепловой обработке, обладают сорбирующей способностью по отношению к ТМ.

2. Равновесие сорбции достигается за время, равное 3 часам. Причем наилучшей сорбционной способностью обладает продукт, полученный путем горячей экструзии.

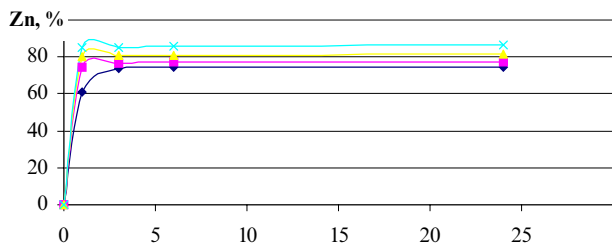


Рисунок 1. Степень сорбции Zn в зависимости от времени (на примере отрубей)

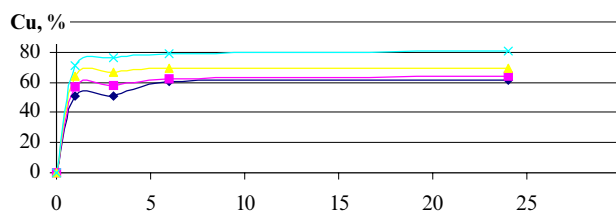


Рисунок 2. Степень сорбции Cu в зависимости от времени (на примере отрубей)

3. Установлено, что сорбция ТМ отрубями существенно выше. Это связано с тем, что содержание пищевых волокон в отрубях выше, чем в зерне и кормосмесях. Изучено поведение тяжелых металлов и их сорбция в зависимости от режимов экструзионной обработки отрубей, зерна и кормосмеси.

4. Показано, что максимальная степень сорбции ТМ из раствора наблюдается для горячего экструдата, а минимальная – для рассыпных образцов. Различия в степени сорбции ТМ образцом из раствора связаны с различной степенью денатурации белка, деструкцией крахмальных зерен и различным влиянием температурной обработки на соответствующие биополимеры.

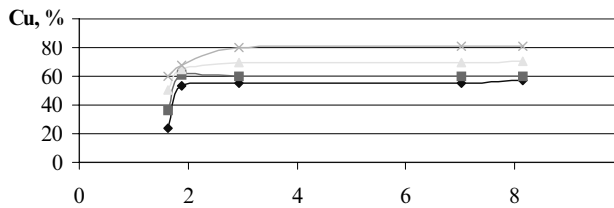


Рисунок 3. Степень сорбции Cu в зависимости от pH (на примере отрубей)

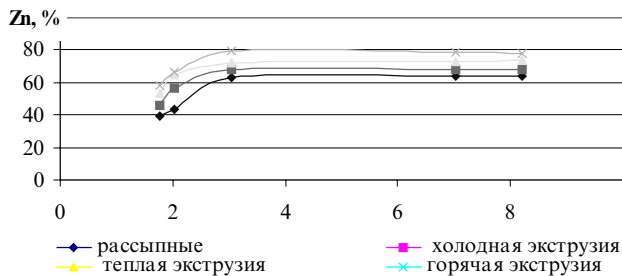


Рисунок 4. Степень сорбции Zn в зависимости от pH (на примере отрубей)

5. В сильно кислой среде pH < 2 степень сорбции всех ТМ резко падает. Очевидно, что в сильно кислой среде комплексы металлов с аминокислотами и другими соединениями неустойчивы, т. е. металлы остаются в растворе.

7. В слабокислой и слабощелочной среде, соответствующей среде желудка, сорбция ТМ образцами зернопродукта высокая и стабильная. С возрастанием среды достигается равновесие сорбции ТМ образцом.

8. Продукты экструзии способствуют извлечению ТМ из организма животных и птиц, их использование может служить регулятором минерального обмена в организме.

#### Список использованной литературы:

1. Щелкунов Л.Ф., Дудкин М.С., Корзун В.Н. Пища и экология. – Одесса.: ЦСП «Оптимум», 2000. 517 с.
2. Кретович В.Л. Биохимия растений. – 445-с.,
3. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва - растение - удобрение. – М.: Высшая школа, 1997. 290 с.
4. Черняев Н.П. Технология комбикормового производства – М.: Высшая школа, 1985.-255-с.
5. Казаков Е.Д., Карпиленко Г.П., Коньков П.М. Значение пищевых отрубей в питании и производстве пищевых продуктов// Хранение и переработка сельхозсырья, №5, 1999, С. 37-39.