

Соколова О.Я.

Аспирант кафедры экологии ОГУ,

Стряпков А.В.

Заведующий кафедрой химии ОГУ, доктор химических наук,

Антимонов С.В.

Доцент кафедры машины и аппараты пищевых производств ОГУ, кандидат технических наук,

Соловых С.Ю.

Кафедра машины и аппараты пищевых производств ОГУ, кандидат технических наук

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ЭКСТРУЗИОННОЙ ПОДГОТОВКИ ЗЕРНА НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Статья посвящена вопросам производства «экологически безопасных» кормов для животных. В статье рассматривается роль ионов металлов в физиологических процессах происходящих в организме животного при кормлении. В статье приводится классификация наиболее ярких представителей тяжелых металлов в пищевых продуктах по их распространенности и токсичности. Авторы предлагают проводить оценку «безопасности» корма по разработанной ими оригинальной методике, которая заключается в отслеживании изменения содержания кислоторастворимых форм тяжелых металлов при переходе их из продукта в раствор.

Статья посвящена вопросам производства «экологически безопасных» кормов для животных. В статье рассматривается роль ионов металлов в физиологических процессах происходящих в организме животного при кормлении. В статье приводится классификация наиболее ярких представителей тяжелых металлов в пищевых продуктах по их распространенности и токсичности. Авторы предлагают проводить оценку «безопасности» корма по разработанной ими оригинальной методике, которая заключается в отслеживании изменения содержания кислоторастворимых форм тяжелых металлов при переходе их из продукта в раствор.

Известно, что растительная пища – зерно, зерновые продукты – составляет значительную долю в пищевом рационе животных и человека. Зерновые продукты являются основными поставщиками для организма как необходимых, так и вредных элементов, в том числе тяжелых металлов (ТМ). Один из путей поступления токсичных металлов в организм животных – это результат скармливания этого зерна в виде кормов животным.

В живом организме важную роль играют ионы металлов, которые в виде сложных комплексных соединений с различными органическими субстратами участвуют в сложных физиологических процессах [1, 2].

При дисбалансе металлов происходит изменение состава и строения соответствующего координационного соединения, меняются его физиологические функции, что сопровождается развитием в организме различных патологических процессов.

Присутствие токсикантов в пищевых продуктах в количествах, превышающих в 2-3 раза фоновые, нежелательно, превышающих ПДК - недопустимо [1]. Восемь из них (ртуть, кадмий, свинец, медь, мышьяк, стронций, цинк, железо) комиссия ФАО/ВОЗ по пищевому кодексу включила в число компонентов, содержание которых контролируется при международной торговле продуктами питания [2].

Многолетними исследованиями, проведенными за рубежом и в нашей стране, доказано, что содержание элементов в сырье, полуфабрикатах, готовой продукции подвержено постоянным колебаниям по годам в зависимости от многих условий: почвенно-климатических, экологических, агротехнических. Антропогенное загрязнение окружающей среды также приводит к постепенному накоплению токсичных металлов и вовлечению их в биогеохимический цикл [3].

Задача по снижению содержания ТМ в пище является приоритетной и одной из важнейших в программе производства экологически безопасных пищевых продуктов. Все вышесказанное характерно и для получения кормов, произведенных из зернового сырья и его производных.

Поступление ТМ в пищу реализуется по сложной схеме, а именно «почва – растение – корм – животное – человек» [3]. Для изучения миграции и накопления ТМ в кормах и пищевых продуктах необходимо провести анализ их содержания во всех составляющих этой биологической цепочки.

В данной работе нами было уделено особое внимание одним из главнейших звеньев указан-

ной цепочки: «почва-растение» и «растение-животное», посредством решения задачи по получению кормов для скормливания сельскохозяйственным животным из зерноотходов и вторичных материальных ресурсов (ВМР) способом гранулирования и экструзии (холодная, теплая, горячая), с выявлением наиболее эффективного из них с точки зрения получения экологически чистого и безопасного продукта.

С этой целью необходимо было исследовать влияние технологических факторов (давление, высокие температуры), которые возникают в процессах получения формованных кормов, на содержание ТМ и их химическую активность, и выяснить возможность и условия получения продуктов, наиболее безопасных с экологической точки зрения.

В настоящее время нашли широкое распространение два способа получения кормов из зерноотходов и ВМР, для скормливания их сельскохозяйственным животным: гранулирование и экструзия.

Рассыпной комбикорм состоит из двух фаз: твердой, содержащей некоторое количество влаги, и газообразной, заполняющей пространство между частицами. Определенное количественное соотношение этих фаз до прессования и после обеспечивает получение гранул необходимой прочности.

Различают два основных способа изготовления гранул – сухое и влажное гранулирование. Для гранулирования по сухому способу используют матричные пресс-грануляторы при влажности прессуемого продукта 16..18%.

Для влажного гранулирования применяют пресс-экструдеры при влажности продукта 28...32%. Этим способом изготавливают комбикорма для домашних животных – кошек и собак, для пушных зверей – норок, лисиц и специальные комбикорма для рыбы. Такие комбикорма могут обладать особыми свойствами, – плавать на поверхности водоема или висеть в воде, не достигая дна [4].

Биохимические изменения при пропаривании и прессовании сводятся в основном к некоторому изменению соотношения крахмала, белков, активности ферментов и витаминов. С повышением температуры и давления прессования происходит клейстеризация крахмала, переход его в растворимую форму, более доступную для действия ферментов. При гранулировании частично инактивируются ферменты, относящиеся к термолабильным соединениям.

При некоторых режимах могут разрушаться или блокироваться побочными реакциями аминокислоты.

Наряду с производством кормов в виде гранул на пресс-грануляторах все большее распространение получают комбикорма, полученные путем различной экструзионной обработки сельскохозяйственного сырья. Экструдеры позволяют совместить ряд операций в одной машине, проводить их быстро и непрерывно (в частности, можно составлять композицию из нескольких компонентов), перемешивать, сжимать, нагревать, стерилизовать, варить и формовать сырье практически одновременно. Одним из основных достоинств экструдеров является то, что они имеют большой коэффициент теплоотдачи, то есть в течение короткого времени (30 сек) в них возможен гомогенный теплообмен. Многие продукты питания чувствительны к термическому воздействию, поэтому подвергать их нагреву нужно быстро. Кроме того, в экструдере можно получить высокое давление сжатия до 10 мПа без применения дополнительных воздействий [4].

Экструдирование биополимеров относится к термодинамическим методам обработки, использующим как статические режимы воздействия, так и динамический эффект давления, температур, осмоса и т.д. В основе экструдирования лежат два процесса – механохимическая деструкция, наблюдаемая на всех этапах процесса, и «взрыв», или «декомпрессионный шок»; происходящий на выходе продукта из экструдера. Эти процессы осуществляются под действием деформативных нагрузжений и теплоты.

Существуют несколько видов экструзионной обработки сырья в зависимости от температуры, при которой она проводится, и создаваемого давления, необходимого для получения продукта той или иной консистенции. В зависимости от температуры экструдированной массы непосредственно перед матрицей процесс экструзии подразделяют на три группы: холодное формование (холодная экструзия); тепловая обработка и формование при низком давлении (теплая экструзия); тепловая обработка и формование при высоком давлении (горячая экструзия). Происходящие при этом биохимические реакции зависят от вида обрабатываемого сырья, содержания в нем крахмала, белков и др., а также от режимов экструзии. Они хорошо изучены для пищевых продуктов на основе зерновых, зернобобовых, картофеля и другого крахмалсодержащего сырья. Подробно остановимся на харак-

теристике процессов, происходящих в зерновых продуктах и муке, как аналогах кормов из зерна и зерноотходов. Холодная экструзия нашла большое применение в кондитерском производстве для формования кондитерских масс в виде жгутов и других кондитерских изделий, в хлебопекарном производстве для формования, например, тестовых заготовок хлебных палочек, а также для формования разных по составу пищевых масс для приготовления заготовок сухих завтраков с последующей их тепловой обработкой.

Самое широкое распространение холодная экструзия получила в пищевой промышленности для производства традиционных видов макаронных изделий. Процесс прессования, или экструзии, макаронного теста заключается в уплотнении предварительно смешанной из муки и воды крошковатой массы и продавливании уплотненной массы теста через отверстия матрицы. Традиционные режимы замеса и формования макаронного теста - низкотемпературные, проводят в режиме холодной экструзии, допускающей температуру теста перед матрицей не более 50-55 °С, исходя из того, что при больших температурах происходит денатурация белков клейковины, потеря ими связующих свойств, а следовательно, ослабление структуры макаронных изделий – то есть снижение их прочности и ухудшение их варочных свойств.

Исследования выявили, что при режимах холодной экструзии денатурация белка, связанная с деструкцией белковых молекул, происходит в макаронном тесте при его прессовании в шнековой камере не столько в результате перегрева теста и термической деструкции клейковинных белков, сколько за счет механического трения шнека об уплотненную тестовую массу и интенсивного смещения внутренних слоев теста, то есть в результате их механической деструкции [4].

Применение теплой экструзии также возможно для использования в макаронном производстве. Белки клейковины теряют связующие свойства вследствие глубокой термической деструкции лишь при температуре выше 70 °С, поэтому замес и последующее прессование макаронного теста на шнековых макаронных прессах при температурах 60-70 °С не приводит к более значительному изменению структуры макаронных изделий, чем при традиционных режимах холодной экструзии. В этой связи было установлено, что при замесе теста при температуре до 70 °С с последующим его прессова-

нием при этой температуре - в режиме теплой экструзии - снижение когезионных (связующих) свойств клейковины обусловлено в большей мере механической деструкцией. Такой температурный режим замеса макаронного теста с последующим формованием в режиме теплой экструзии позволяет по сравнению с низкотемпературным режимом замеса наряду с сохранением нормального качества макаронных изделий улучшить технологические показатели и снизить энергозатраты [4].

Высокотемпературный режим замеса теста с формованием его в режиме теплой экструзии рекомендуется также использовать для прессования макаронных изделий из бесклейковинного крахмалсодержащего сырья: муки и крахмала злаковых, клубневых и бобовых культур. В этом случае высокие температуры замеса теста приводят к разрушению кристаллической структуры крахмальных зерен, а последующее прессование - к переходу их в желатинированное состояние. Желатинированный крахмал обладает, подобно клейстеризованному крахмалу, клеящими (связующими) и пластифицирующими свойствами. Однако в отличие от клейстеризации прессование происходит в условиях дефицита влаги под действием истирающих усилий на тесто со стороны вращающегося шнека. Прессование - это процесс гидротермической деструкции крахмала, а желатинирование - процесс механотермической деструкции (поэтому желатинирование иногда называют сухой клейстеризацией) [4].

Желатинированная часть крахмала при высокотемпературном замесе и теплой экструзии теста из бесклейковинного крахмалсодержащего сырья выполняет функции, подобные клейковине в тесте из пшеничной муки: придает текучесть и тесту и прочность структуре, хотя и в меньшей степени, чем клейковина. Помимо возможного применения теплой экструзии для формирования макаронного теста, наибольшее распространение она получает для приготовления полуфабрикатов сухих завтраков с пенообразной (вспученной) структурой. В качестве основного исходного сырья для их служат картофельные мука, крупка, хлопья, рисовые крахмал, крупа и другое крахмалсодержащее сырье [4].

Горячая (варочная) экструзия находит применение для приготовления текстурированных продуктов на основе растительного и животного белка: в режимах горячей экструзии глобулярная структура белка переходит в более усвояе-

мую организм человека и животных структуру. Однако при этом большее значение имеют не сдвиговые усилия в шнековой камере, а температурное воздействие на экструдруемую массу. Горячая экструзия обеспечивает вспучивание выпрессовываемого экструдата непосредственно при выходе из фильеры матрицы в результате резкого падения давления и температуры и мгновенного превращения воды в пар. Преимущества горячей экструзии заключаются в первую очередь в скоротечности процесса и в отсутствии необходимости высушивания экструдата. Однако вспученный экструдат вследствие значительного увеличения удельного объема требует больших затрат для хранения и значительных расходов на транспортировку.

Таким образом, можно отметить, что специальная обработка кормов с высоким уровнем клетчатки (к которым относится гранулирование и различные виды экструзии) обеспечивают наибольшую доступность питательных веществ для животных при скармливании, облегчают механическую и ферментативную переработку кормов в пищеварительном канале, а также улучшают вкусовые свойства корма и аппетит у животных. Однако поведение ТМ в процессе гранулирования и экструдирования, а также изменение их форм существования в продуктах переработки кормов до настоящего времени не изучено.

В качестве объекта исследования нами использовалось зерно, выращенное в основном в хозяйствах Оренбургского района и отобранное на Оренбургском комбикормовом заводе. Исследуемое сырье анализировалось на наличие ТМ с помощью атомно-абсорбционного анализа на приборе ААС-4, результаты показали, что содержание ТМ не превышает ПДК (таблица 1).

Известно, что тяжелые металлы, переходя в кислой среде желудка в растворимую форму, всасываются в желудочно-кишечном тракте и накапливаются в печени и почках. Поэтому изучение содержания тяжелых металлов в комбикормах, предназначенных для скармливания животным, имеет важное экологическое и медико-биологическое значение. Необходимо разрабатывать технологические приемы переработки зерноотходов, обеспечивающие минимизацию содержания вредных компонентов. Данные о влиянии предварительной термической обработки кормов на переход ТМ в растворимую форму в литературе отсутствуют.

На основе способа *in vitro* нами была предложена оригинальная методика изучения степени извлечения кислоторастворимых форм ТМ в раствор из продукта, подвергнутого различным температурным режимам экструзионной обработки. Изменения степени извлечения исследовалось в зависимости от времени инкубации в растворе, моделирующем желудочный сок животных. Применение натурального желудочного сока оказалось нецелесообразным, так как приводило к невоспроизводимым результатам из-за наличия в нем ТМ. Поэтому образец выдерживали в растворе соляной кислоты марки «осч» при величинах рН, соответствующих кислотности в желудке животных.

Методика эксперимента заключалась в следующем. Образец исследуемого продукта, предварительно подвергали экструзии на пресс-экструдере КМЗ 2У, при различных температурных режимах: холодная экструзия – 40-55 °С при влажности выше 32%, теплая – 60-105 °С при влажности 24-32%, горячая – выше 105 °С при влажности меньше 24%.

Навеска исследуемого образца, измельченного до консистенции пудры массой 5 г помещалась в 50 мл раствора соляной кислоты заданной концентрации, приготовленный на основе фиксанала. Смесь выдерживалась заданное время при комнатной температуре (24-25 °С) и периодическом перемешивании. Далее раствор фильтровали через складчатый фильтр «синяя лента» и определяли в нем содержание кислоторастворимых форм металлов на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-4.

Для определения времени установления равновесия в изучаемых системах на первом этапе проводились исследования при постоянном значении рН = 1 и различном времени выдержки продукта в растворе от 1 до 48 часов. Результаты эксперимента помещены в таблицу 2.

Таблица 1. Валовое содержание тяжелых металлов в зерне, мг/кг

ПДК	Cu	Zn	Cd	Pb	Mn
	30	50	0,3	5,0	-
Зерно рассыпное	4,375	32,75	0,088	0,32	26,63
Зерно после холодной экструзии	4,5	49,00	0,085	0,32	26,30
Зерно после теплой экструзии	4,25	31,25	0,093	0,33	26,63
Зерно после горячей экструзии	5,13	35,00	0,087	0,38	28,90

На основании полученных результатов были построены графики зависимости степени извлечения кислоторастворимых форм металлов из различных образцов зерна от времени выщелачивания. Для примера на рисунке 1 приведены данные по извлечению свинца в раствор. Видно, что равновесие в системах устанавливается уже в течение 6-10 часов. Анализ результатов исследования показывает, что максимальная степень извлечения ТМ в раствор, моделирующий желудочный сок, наблюдается из рассыпного зерна. По мере возрастания температуры обработки зерна степень извлечения металлов уменьшается.

Это можно объяснить усилением деструкции крахмала и других биополимеров, увеличением степени денатурации и растворимости белка при более жестких режимах обработки зерна (температуры, давления, механического воздействия). Поскольку ТМ связаны в прочные комплексы с аминокислотами и другими соединениями-комплексобразователями, входящими в состав биополимеров, их растворимость также снижается.

Наименьшая степень извлечения ТМ наблюдается из образца, подвергнутого горячей экструзии. Очевидно, что при такой обработке из-за микровзрывов перегретым паром происходит максимальное разрыхление зерен крахмала, образование развитой внутренней поверхности образца. Высокая температура способствует карамелизации крахмала, образованию новых химических связей. Характер таких превращений еще более затрудняет переход ТМ в жидкую фазу.

На втором этапе проведены исследования влияния рН раствора на выщелачивание ТМ. По результатам вышеприведенных кинетических экспериментов время выдержки образца в растворе выбрано постоянным – 24 часа, что обеспечивало достижения равновесия в системах.

Результаты экспериментов помещены в таблицу 3.

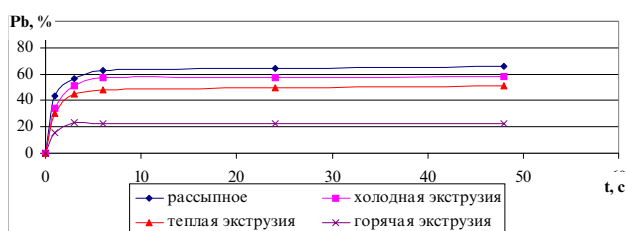


Рисунок 1. Степень извлечения свинца из зерна в зависимости от времени выщелачивания при рН 1.

Таблица 2. Степень извлечения ТМ из зерна от времени выщелачивания при рН 1

Образец	Время извлечения	Степень извлечения (%)				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Mn
Зерно рассыпное	1	37,2	86,2	72,7	43,7	62,7
	3	55	94,1	90	56,25	63,8
	6	65,3	95,2	93,7	62,5	64,7
	24	66,7	95,2	95	64	64,7
	48	67,4	95,5	95	65,6	64,8
Зерно после холодной экструзии	1	34	80,3	40	34,3	58,9
	3	45,5	88,8	48,2	51,5	60,4
	6	52	94,8	51,7	57,1	61,8
	24	53,5	95	52,9	57,5	61,9
	48	54,5	95,1	54,1	58,1	61,9
Зерно после теплой экструзии	1	28,9	71,6	26,8	30,3	54
	3	44	78,6	33,3	44,8	57,4
	6	50,5	80,8	37,6	48,4	58,1
	24	52	82,9	39,7	50	58,1
	48	52	83,2	39,2	50,9	58,2
Зерно после горячей экструзии	1	22,8	55,3	22,9	15,7	48,3
	3	33,3	60,3	33,3	23,6	50,4
	6	40,9	65	37,2	22,3	51,3
	24	41,7	66,2	39	22,1	51,3
	48	42,1	66,3	39	22,1	51,4

Таблица 3. Степень извлечения ТМ из зерна от величины рН раствора

Образец	рН	Степень извлечения (%)				
		Cu	Zn	Cd	Pb	Mn
Зерно рассыпное	1,2	99,4	94,6	90,9	90,6	89,3
	2,1	89,6	78,1	78,4	59,3	70,9
	3	71,3	63,5	65,9	50	54,8
	4,7	66,9	59,5	61,3	43,7	54,8
	5,9	66	56,8	59	42,6	54,6
	7,1	65,8	56	56,8	43,2	52,2
	8,8	65,3	56,3	56,8	42,1	51,8
	10,4	65,1	56,3	55,6	41,1	51,5
	11,1	64,9	56,8	54,5	40,5	50,2
	12,4	64,9	56,8	53,4	41,1	50
	Зерно после холодной экструзии	1,2	68	74,6	83,5	65,6
2,1		59,3	60,3	76,4	46,8	60,9
3		55,4	57,3	60	43,7	44,4
4,7		53,1	56,8	55,2	42,1	44,2
5,9		52,6	56,8	54,1	40,6	43,8
7,1		52,4	56	52,9	40,3	41,5
8,8		52,4	56,3	50,5	39,6	37,1
10,4		52	56,3	50,5	37,8	37
11,1		51,7	56,8	49,4	37,8	36,9
12,4		51,5	56,8	48,2	37,5	36,9
Зерно после теплой экструзии		1,2	51	59,3	70,9	51,5
	2,1	46,8	55,1	50,5	33,3	54,9
	3	37,1	54,4	45,1	30,3	41,3
	4,7	36,4	52,8	41,9	27,8	40,1
	5,9	35,7	52,7	37,6	26,6	38,9
	7,1	35,7	52,7	37,6	25,4	37,5
	8,8	35,5	52,6	35,4	24,5	35,8
	10,4	35	52,5	33,3	23,9	34,7
	11,1	34,8	52,5	33,3	22,7	34,1
	12,4	34,8	52,5	32,2	22,1	32,6
	Зерно после горячей экструзии	1,2	26,1	50	62	31,5
2,1		21,4	48,3	43,6	23,4	43,9
3		21,2	46,8	36,7	22,8	39,4
4,7		21	46,6	32,1	22,1	38,8
5,9		20,8	45,7	29,8	22,1	38,6
7,1		20,8	45,5	27,5	21	38
8,8		20,4	45,2	26,4	20,2	33
10,4		20,5	44,9	25,2	19,7	32,8
11,1		20,5	44,8	25,2	19,2	32,7
12,4		20,4	44,8	24,1	19,2	32,7

На основании полученных результатов были построены графики зависимости степени извлечения растворимых форм металлов из различных образцов от величины рН. На рисунке 2 для примера приведены данные по извлечению свинца. Видно, что максимальная степень извлечения ТМ наблюдается в сильнокислой среде при рН раствора меньше 2. Это связано с тем, что в сильнокислой среде происходит разрушение комплексов ТМ с аминокислотами и другими комплексообразователями и переход металлов в раствор в виде катионов. В слабокислой и слабощелочной среде разрушение комплексов ТМ и их растворение минимально.

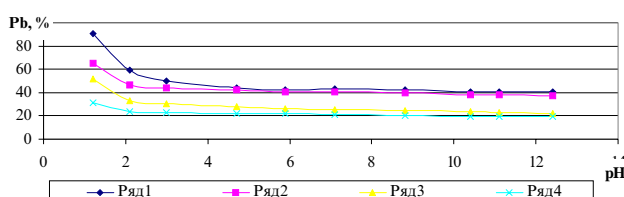


Рисунок 2. Степень извлечения свинца в раствор в зависимости от рН

Выводы

1. Изучено поведение тяжелых металлов и их переход в растворимую форму в зависимости от режимов экструзионной обработки зерна. На основе метода *in vitro* предложена оригинальная методика выщелачивания ТМ в раствор, моделирующий желудочный сок.

2. Показано, что максимальная степень извлечения ТМ в раствор наблюдается для рассыпного зерна, а минимальная — для горячего экструдата. Различия в степени извлечения ТМ из образца в раствор связано с различной степенью денатурации белка, деструкцией крахмальных зерен, клетчатки.

3. В слабокислой и слабощелочной среде, соответствующей среде желудка, извлечение ТМ минимально. В сильнокислой среде при рН > 2 выщелачивание ТМ резко возрастает, что связано с разрушением их комплексов с аминокислотами и другими соединениями.

4. Горячая экструзия способствует снижению поступления ТМ с кормом и получению экологически чистой продукции из зерна, выращенного в неблагоприятных условиях.

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. — М.: Высшая школа, 1986. — 504 с.
3. Овчренко 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.