

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ КАЛЬЦИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ

Грошева Л.В., Родионова Н.С., Кустов В.Ю.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж,
e-mail: mila.grosheva.80@mail.ru*

Настоящая статья посвящена исследованию влияния механоактивации на растворимость кальция яичной скорлупы в молочной кислоте. В статье приведены результаты влияния обработки яичной скорлупы дезинтеграционно-волновым методом при слабо модулирующем воздействии СВЧ-КВЧ излучения на ее физические и химические свойства. Установлена зависимость изменения спектральных характеристик от кратности дезинтеграционно-волнового воздействия. Выявлен эффект механоактивации яичной скорлупы, выражающийся в повышении растворимости кальция в растворах молочной кислоты при различных значениях pH и температуры. Установлено наличие не менее двух форм растворимого кальция в растворах механоактивированной скорлупы. Доказано, что максимальный механоактивирующий эффект достигается при 2–3-кратном дезинтеграционно-волновом воздействии. Полученные авторами научные сведения могут быть применены при разработке технологий продуктов функционального назначения, обогащённых лактатом кальция.

Ключевые слова: яичная скорлупа, кальций, растворимость, центрифугирование, механоактивация, дезинтеграционно-волновой метод, молочная кислота

EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE SOLUBILITY OF CALCIUM OF EGGSHELL

Grosheva L.V., Rodionova N.S., Kustov V.Yu.

Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, e-mail: mila.grosheva.80@mail.ru

The results of the effect of the eggshell disintegration-wave method in case of slightly modulating the effects of microwave EHF radiation on its physical and chemical properties. The dependency between change in spectral characteristics from intensity of disintegration-wave processing is found out. It is also found out the effect of mechanical activation of the eggshell which can be reflected in increased solubility of calcium in solution of the lactic acid under different values of pH and temperature. It was installed that the presence of at least two soluble forms of calcium in solutions of mechanically activated shell. It is proved that the maximum significance of mechanically activating effect can be reached under disintegration-wave impact with double/triple intensity.

Keywords: eggshell, calcium, solvent, centrifugation, mechanical activation, lactic acid, wavedisintegration

Яичная скорлупа является ценным источником кальция в легко усваиваемой форме и представляет собой натуральный побочный продукт, технологическое использование которого актуально не только с технической, но и с экологической позиции. В минеральном составе яичной скорлупы на долю углекислого кальция приходится около 97,6%. Мука из яичной скорлупы содержит до 35% кальция и 1% фосфора [3]. В связи с этим в настоящее время применение скорлупы куриных яиц в качестве естественного природного источника кальция широко практикуется в различных отраслях пищевой, кормовой и фармацевтической промышленности. Актуальность введения минеральных комплексов на основе яичной скорлупы в качестве ингредиентов для пищевых систем обусловлена ее высокой терапевтической активностью. Она эффективна при лечении атеросклероза, сахарного диабета, болезней желудка, печени и поджелудочной железы,

а также является общеукрепляющим средством [4]. Известны способы использования скорлупы в качестве диетической добавки с лечебно-профилактическими свойствами с добавлением меда, сока травы эхинацеи, в сочетании с криопорошками овощного, ягодного или фруктового сырья [5]. Интересным представляется направление повышения биологической ценности и усвояемости молочных и мясных продуктов путем внесения в них минеральных веществ, содержащихся в яичной скорлупе (Ca, Mg, S, Fe и др. – всего 27 микроэлементов) и молочнокислых бактерий, традиционно применяемых в производстве этой популярной и востребованной категории продуктов [6]. Препараты из минеральных веществ на основе яичной скорлупы по многочисленным данным стимулируют кроветворную функцию, оказывают антиаллергенное, антиоксидантное и радиопротекторное действие, используются в качестве источника ультра-низкомолекулярных аминокликанов [1].

В настоящее время в научной литературе имеется значительный банк данных применения дезинтеграционно-волнового воздействия на пищевые объекты с целью повышения их функциональности [7]. Процессы, включающие химические превращения веществ под механическим воздействием, широко исследуются в последние десятилетия. Использование механической обработки в пищевой промышленности и сельском хозяйстве основывается на физико-химических эффектах, изучаемых в рамках прикладной механохимии: активации твердых веществ вследствие разупорядочения и образования дефектов; ускорения диффузионно-затрудненных стадий процессов в твердой фазе; осуществления твердофазных химических реакций непосредственно в ходе обработки. Известен эффект повышения реакционной способности микрокомпозитных продуктов, образующихся в процессе механических воздействий. В этой связи научный и практический интерес представляет исследование влияния дезинтеграционно-волнового воздействия на получение растворимых форм кальция биологического происхождения, перспективных к применению в пищевых технологиях.

Известно, что необходимым условием для переноса кальция через кишечную стенку является его растворенное состояние. Получение растворов кальция биологического происхождения с использованием в качестве растворителя молочной кислоты позволит обеспечить максимальное его усвоение, что может способствовать профилактике нарушений кальциевого обмена и поддержанию в норме многих физиологических процессов.

Материалы и методы исследования

Процесс производства пищевой добавки биологического кальция в механоактивированной форме включает: мойку, обеззараживание, высушивание скорлупы, измельчение с помощью дезинтеграционно-волнового воздействия.

Мойку скорлупы, полученной от сырых или вареных куриных яиц, предварительно обработанных в соответствии с СанПиН 2.3.6.1079-01, производили в 1–2% растворе кальцинированной соды с последующим ополаскиванием в холодной воде. Одновременно удаляли и остатки жидкого зародыша. Затем скорлупу обрабатывали паром при температуре 90 °С в течение 30 минут, производили высушивание при 100 °С в течение 20 минут. Термическую обработку осуществляли с помощью пароконвектомата (Rational SSC102). Затем скорлупу измельчали дезинтеграционно-волновым методом при слабо модулирующем воздействии СВЧ-КВЧ излучения до получения частиц размером не более 3–5 мкм. В эксперименте исследовали пять образцов: 1–4 – яичная скорлупа, подвергнутая дезинтеграционно-волновому воздей-

ствию один, два, три и четыре раза соответственно, образец 5 – яичная скорлупа, измельченная в размалывающем лабораторном устройстве (контроль).

Фазовый состав и структуру порошков исследовали методом рентгенофазового анализа и при помощи электронной микроскопии с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INGA Energy.

Средний размер частиц образцов определяли на электронном микроскопе 8–2500 (с увеличением 3,8^x, зум 4^x, кратность 22,8). Пробоподготовку и микроскопирование проводили в соответствии с инструкцией к прибору. Обработку полученных фотографий проводили с применением лицензионной программы Meta Vision.

Исследования микроструктуры образцов проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа марки JSM-6380LV, в режиме вторичных электронов.

Процесс растворения кальция яичной скорлупы в молочной кислоте проводили при постоянном перемешивании в диапазоне температур 20–90 °С, рН 5,1–3,2, концентрация скорлупы в момент внесения в раствор кислоты составляла 10%. В качестве контроля исследовали растворимость скорлупы в дистиллированной воде (рН 6,8). Концентрацию ионов кальция определяли комплексонометрическим методом (по А. Дуденкову) [7].

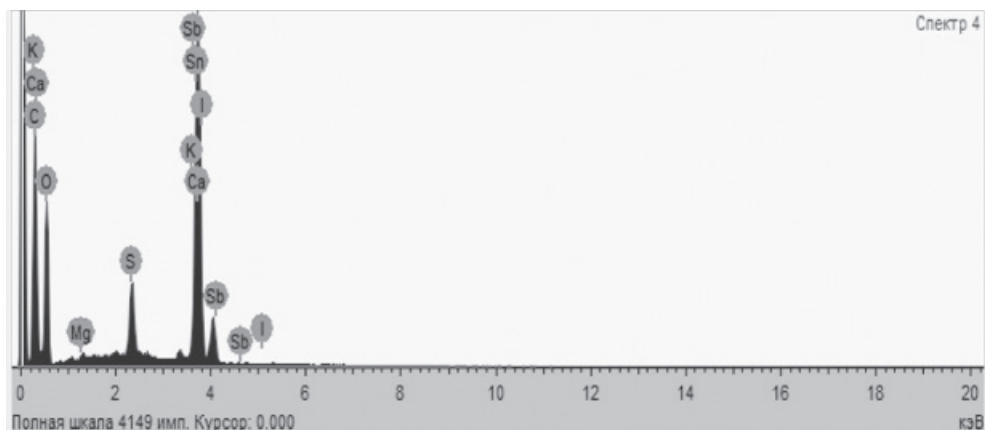
Результаты исследования и их обсуждение

В процессе экспериментальных исследований обнаружено наличие как минимум двух фракций кальция и изменение их соотношения в зависимости от количества дезинтеграционно-волновых воздействий (рис. 1).

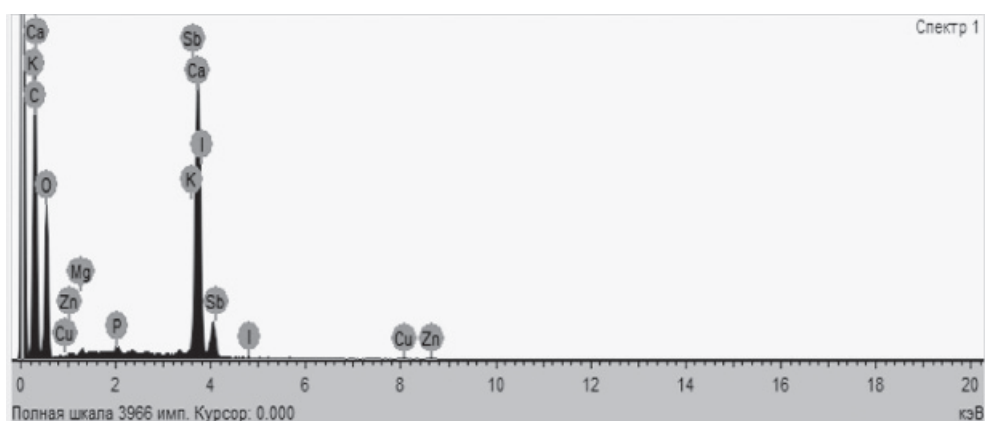
При введении скорлупы в раствор кислоты наблюдалось ее частичное осаждение, происходящее интенсивно в течение 7–8 мин. После прекращения видимого осаждения частиц надосадочную жидкость отделяли, определяли в ней концентрацию кальция, затем подвергали центрифугированию (при скорости 1200 об/с) и определяли концентрацию кальция в центрифугате. После центрифугирования отмечалось снижение содержания кальция в среднем на 15–20% (рис. 2).

Снижение содержания кальция свидетельствует о наличии коллоиднорастворимой формы кальция в скорлупе, подвергнутой дезинтеграционно-волновому воздействию, причем выявлена ее количественная зависимость от кратности воздействия.

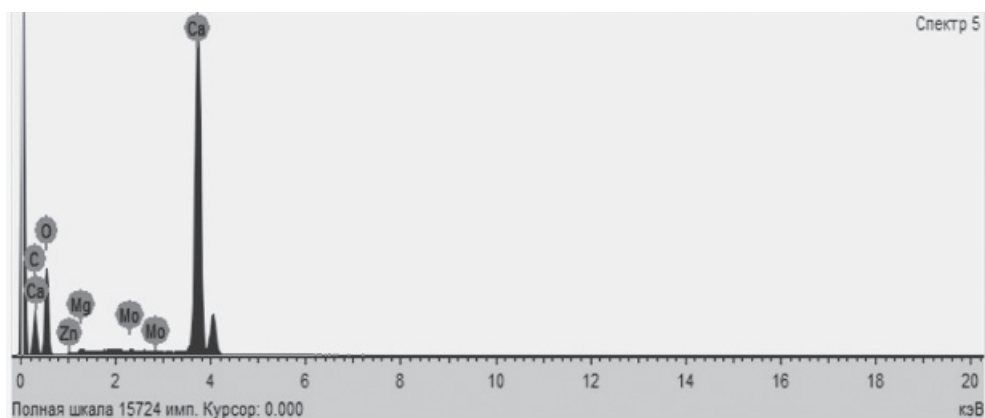
Наименьшая растворимость механоактивированной яичной скорлупы отмечена в дистиллированной воде (12–19 мг %). Увеличение содержания кальция в ионной форме во всех образцах наблюдалось при повышении температуры растворов в исследуемом диапазоне от 75 до 370 мг % (рис. 3)



а



б



в

Рис. 1. Спектры измельчённой яичной скорлупы:
а – образец № 1; б – образец № 3; в – образец № 5

Понижение рН-среды от 5,5 до 1,7 также увеличивает растворимость скорлупы, и при этом просматривается явное влияние механоактивации. Например, при указанном понижении рН, при растворении образца № 1 при 60°C в молочной кислоте концентрация кальция возрастала от 14 до 170 мг%, а для образца № 2 эта разница составила от 30 до 271 мг% (рис. 4).

Исследование влияния кратности дезинтеграционно-волнового воздействия,

сопровождаемого механоактивацией на растворимость яичной скорлупы показало, что наибольший эффект достигается при двукратном и сохраняется при трехкратном прогоне через дезинтегратор за счёт повышения внутреннего энергетического потенциала тонко диспергированного вещества. Дальнейшее увеличение количества прогонов не способствует повышению растворимости кальция. Например, растворение при 90°C дало следующие

показатели: содержание кальция при № 2 – 300 мг%, № 3 – 280 мг%, № 4 – 2400 мг%, № 5 – 83 мг% (рис. 5).
 растворении образца № 1 – 160 мг%,

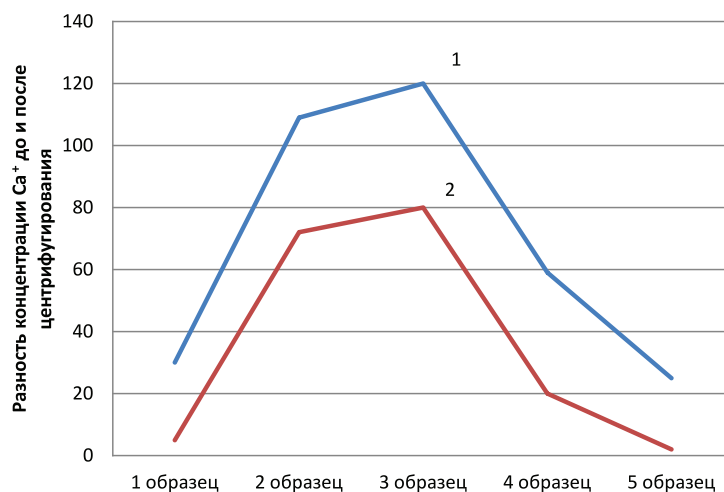


Рис. 2. Графическая зависимость разности концентрации Ca²⁺ в растворе до и после центрифугирования: 1 – при 60°C, pH = 3,2; 2 – при 90°C, pH = 3,2

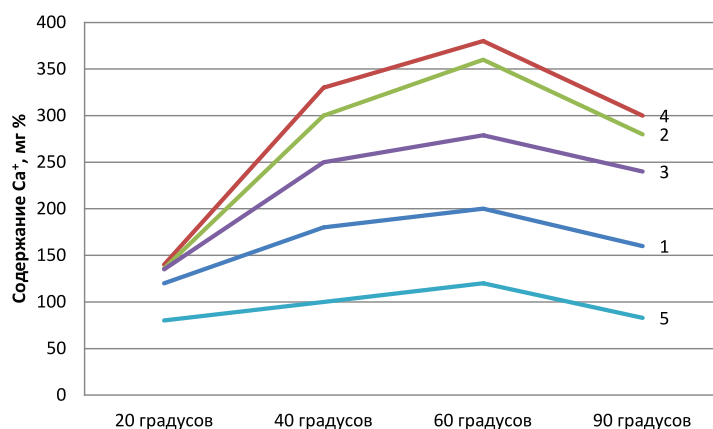


Рис. 3. Графическая зависимость влияния температуры на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при pH = 3,2:

1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4; 5 – образец № 5

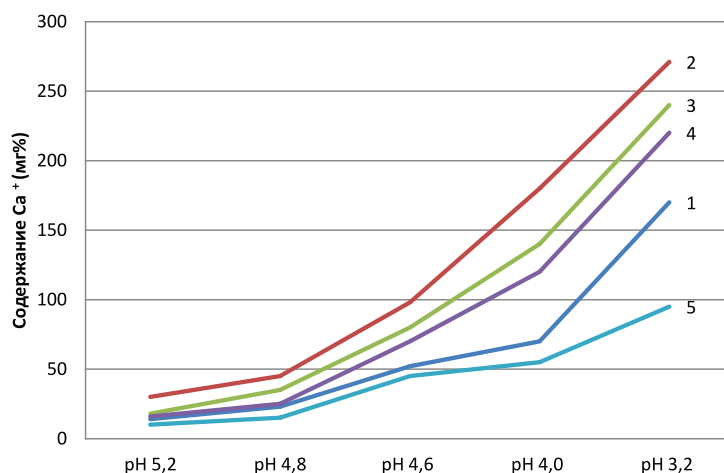


Рис. 4. Графическая зависимость влияния pH-среды на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при 60°C (центрифугаты):

1 – образец № 1; 2 – образец № 2; 3 – образец № 3; 4 – образец № 4; 5 – образец № 5

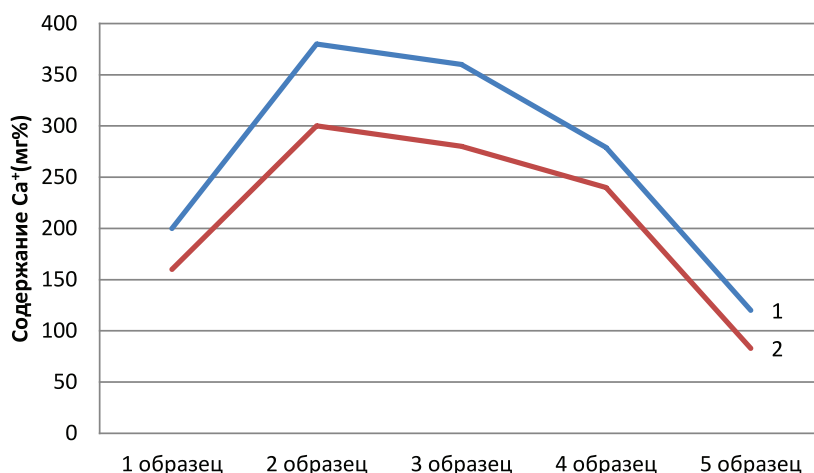


Рис. 5. Графическая зависимость влияния количества прогонов на растворимость яичной скорлупы в молочной кислоте при pH = 3,2: 1 – при 60°C; 2 – при 90°C

Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают влияние дезинтеграционно-волнового воздействия на спектральные, микроструктурные и химические свойства яичной скорлупы. Спектрально выявлено образование различных форм кальция в результате дезинтеграционно-волнового воздействия. Данный способ обработки скорлупы куриных яиц обеспечивает интенсификацию процессов растворения в широком диапазоне температур и pH. Установлено, что максимальный эффект механоактивации свойств кальция яичной скорлупы достигается при двукратном и сохраняется при трехкратном воздействии. При увеличении актов воздействия происходит снижение реакционной способности кальция. Выявленный эффект имеет важное значение и открывает перспективы для повышения усвоения и эффективности действия кальция в фармакологических и функциональных пищевых субстанциях.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – № 75 (3). – С. 203–216.

2. Инихов Г.С., Брио Н.П. Методы анализа молока и молочных продуктов // Пищевая промышленность. – М., 1971. – 230 с.

3. Пат. 2097990, Российская Федерация, МПК А23С. Диетическая биодобавка для молочных и мясных продуктов целевого назначения / Титов Е.И., Алексахина В.А., Нефедова Н.В., Черкасова Л.Г., Цветкова Н.Н., Семенихина В.Ф., Глазкова И.В.; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия прикладной биотехнологии; заявл. 13.12.1995; опубл. 10.12.1997 – 3 с.

4. Пат. 2163814 Российская Федерация, МПК А61К 35/00. БАД для косметических, гигиенических и фармакологических средств и способ её получения / Груздева А.Е., Потемкин Е.В., Гришатов Н.В., Кульчицкая М.А.; заявитель и патентообладатель закрытое акционерное общество «Биофит» ЛТД; заявл. 05.06.1998, опубл. 10.03.2001, 3 с.

5. Пат. № 2311803 Российская Федерация, МПК А23L1/30. Способ получения минерального комплекса / Забозлаев А.А., Оганесян Э.Т., Погорелов В.И., Магонов М.М., Верещагина В.В.; заявитель и патентообладатель Пятигорская государственная фармацевтическая академия; заявл. 26.02.2006, опубл. 10.12.2007, 3 с.

6. Углов В.А, Мотовилов О.К., Бородай Е.В. Проблемы переработки яичной скорлупы // Продукты, технологии и здоровье. – 2013. – С. 156–158.

7. Чертов Е.Д., Кустов И.В., Кустов В.Ю., Пономарева Е.И. Информационное структурирование паракристаллических объектов при слабом электромагнитном СВЧ-КВЧ и электронном воздействии // Вестник ВГУ-ИТ. – 2013. – № 2. – С. 95–99.