

ферменти ліполітичної дії (ліпаза та ліпоксигеназа), за участю яких відбувається ферментативний гідроліз та досягається мета досліджень.

За показником «аромат» розроблені соуси мають низку переваг. Додавання розроблених натуральних ароматизаторів, збагачує аромат динного та гарбузового пюре в соусах. Їх використання є безпечним для здоров'я людини, на відміну від синтетичних ароматизаторів, які не рідко є причинами розладу шлунку, серцево-судинних захворювань та інших відхилень. Розроблені соуси рекомендуються для вживання з відварною індичкою, телятиною, курятиною, для солодких страв, для масового споживання на підприємствах громадського харчування, для розширення асортименту соусів.

Висновки. Комплекс ферментів, а особливо ліполітичні ферменти сої та сояшника сировини беруть участь у формуванні якісних показників соусів із рослинної сировини. Доведено, що запах продуктів зумовлюють продукти окислення та гідролізу високомолекулярних жирних кислот сировини, а ферменти відповідають за ці реакції. За допомогою біокаталітичних процесів, число яких у харчовій промисловості постійно збільшується розроблені соуси, з новими компонентами, які раніше вважалися несумісними.

Список літератури

1. Franssen, M. C. R. Biocatalytic production of flavors and fragrances [Text] / M. C. R. Franssen, L. Alessandrini, G. Terraneo // Pure Appl. Chem. – 2005. – № 1, vol. 77. – P. 273–279.

2. Дубова, Г. Е. Роль ферментов в образовании аромата пищевых продуктов [Текст] / Г. Е. Дубова // Пищевая наука и технология. – 2009. – № 3(8) – С. 42–44.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© Г.Є. Дубова, 2011.

УДК 544.77.022.532:637.52

Н.В. Мурликіна, ст. викл.

О.В. Добровольська, ст. викл.

СОЛЮБІЛІЗАЦІЯ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ВОДЯНИМИ РОЗЧИНАМИ ТВІН-80

Наведено результати дослідження організованих середовищ на основі Твін-80: експериментально визначено солюбілізацію, солюбілізаційну ємність міцел Твін-80 у середовищі «водяний розчин Твін-80 – соняшникова олія» і обґрунтовано місце локалізації молекул солюбілізату в міцелярних агрегатах.

Приведены результаты исследования организованных сред на основе Твин-80: экспериментально определены солюбилизация, солибилизационная емкость мицелл Твин-80 в среде «водный раствор Твин-80 – подсолнечное масло» и обосновано место локализации молекул солюбилизата в мицеллярных агрегатах.

The article contains the results of studies of organized mediums on the basis of Tween-80: solubilization, solubilization capacity of the micelles of Tween-80 in “water solution of Tween-80 – sunflower oil” medium are experimentally determined and the localization place of the solubilizer molecules in micelles is based.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Солюбілізацією називають самочинне розчинення міцелярною фазою ПАР речовин (твердих, рідких і газоподібних), практично нерозчинних за звичайних умов у дисперсійному середовищі, з утворенням термодинамічно стабільного ізотропного розчину [1]. Явище солюбілізації має місце в біохімічних процесах підтримання життєдіяльності людини і тварин і пов'язане з можливістю транспортування водонерозчинних речовин кровоносною системою; солюбілізація – найважливіший фактор миючої дії ПАР. Солюбілізація відіграє велике економічне й екологічне значення у таких технологічних процесах, які стосуються практичних аспектів застосування ПАР, як емульсійній полімеризації, якісному колорируванні тканин, виготовленні емульсійних мастильних рідин, фармацевтичних препаратів, харчових продуктів та ін. [2–4]. Низкою публікацій [5; 6] стверджується, що особливого значення явище солюбілізації набуває у фармакології, де останнім часом активно розвивається напрям удосконалення технологій, пов'язаних із переведенням лікарських речовин на солюбілізовані форми.

У харчовій галузі належна роль солюбілізації полягає у вирішенні завдань удосконалення технологій, підвищення безпеки і якості готової продукції за рахунок уведення різноманітних жиророзчинних добавок, розробці технологій харчових продуктів функціонального призначення, збагачених жиророзчинними вітамінами, застосуванні природних барвників на основі жиророзчинних пігментів тощо [3; 6; 7]. Тому дослідження процесів солюбілізації, пов'язаних з харчовими системами, з позицій їх прикладного характеру, на часі є актуальними і доцільними.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під терміном ПАР маються на увазі, у першу чергу, колоїдні поверхнево-активні речовини, головною відмінністю яких є здатність утворювати термодинамічно стійкі (ліофільні) гетерогенні дисперсні системи (асоціативні, або міцелярні, колоїди) [1–3]. Така властивість розчинів колоїдних ПАР як здатність до солюбілізації передбачає виділення окремої групи ПАР – групи солюбілізаторів – тих із них, що використовуються з метою підвищення розчинності важко розчинних або нерозчинних речовин – солюбілізатів [6–8].

Серед низькомолекулярних колоїдних ПАР за здатністю до дисоціації розрізняють іоногенні (ІПАР) та неіоногенні ПАР (НПАР). Унаслідок досить низьких значень критичних концентрацій міцелоутворення (ККМ) НПАР, більшість яких здатні до біорозкладання і відносяться до екологічно безпечних добавок, є більш ефективними солубілізаторами в розведених розчинах, ніж ІПАР [6; 7].

У літературі обговорюються питання застосування міцелярних розчинів НПАР під час очищення стічних вод, регенерації вугільних сорбентів, відмивання ґрунтів, забруднених твердими гідрофобними сорбентами [9]. Водні розчини НПАР ряду оксигетильованих похідних додецилового спирту і нонілфенолу пропонується застосовувати для видалення токсичних домішок рідких ароматичних сполук ряду похідних бензолу [10]. У статті [11] специфіку солубілізаційної дії водних розчинів НПАР для похідних бензолу вивчено і розглянуто більш детально.

Механізм солубілізації рідких аліфатичних і ароматичних вуглеводнів у розчинах ПАР розглянуто досить широко [8; 12; 13]. У публікаціях [9–11] проаналізовано експериментальні дані щодо локалізації у міцелах ПАР гідрофобних аліфатичних (гексан, октан) і менш гідрофобних ароматичних (бензол, толуол) солубілізатів. Так для Твін-80 було визначено, що молекули солубілізату толуолу не проникають у ядро міцели, а закріплюються на її поверхні у периферійній області, розташовуючись між неупорядковано зігнутими поліоксигетильованими ланцюгами [2; 11].

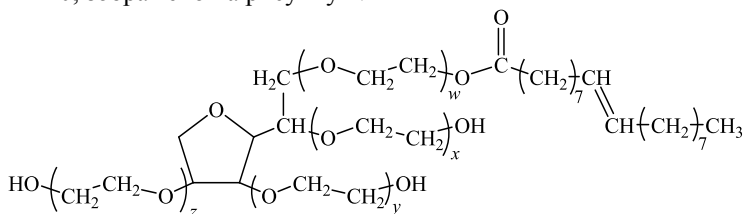
З наведеного аналізу видно, що більшість фундаментальних досліджень солубілізації проводиться з метою вирішення екологічних проблем, і предметом цих досліджень є здатність до солубілізації об'єктів, не пов'язаних із харчовими системами. У той же час вирішення завдань ефективного підбору, застосування харчових добавок у сучасних харчових технологіях неможливо без дослідження колоїдно-хімічних властивостей організованих середовищ з НПАР, вивчення властивостей міцелярних систем і механізмів солубілізації для кожного конкретного випадку. Тому останнім часом спостерігається підвищена зацікавленість спеціалістів харчової галузі у вирішенні практичних завдань щодо застосування солубілізованих форм у харчових технологіях (збагачення продукції вітамінними складовими тощо), науковому обґрунтуванні ролі солубілізації [14–16].

Авторами було розпочато дослідження у цьому напрямі. Зокрема, вивчено організовані середовища на основі Твін-80 і визначено поверхневі властивості його водних розчинів, геометричні параметри молекул, їх упаковку в міцелах, критичну концентрацію міцелоутворення, значення

показника ГЛБ, яке співвідносилось з параметрами молекулярної упаковки міцелярного розчину цієї НПАР [17]. Вважаємо, що подальші дослідження організованих середовищ на основі Твін-80 з перспективою їх ефективного застосування у харчових технологіях, є актуальними і своєчасними.

Мета та завдання статті. Аналіз результатів дослідження організованих середовищ на основі Твін-80 щодо експериментального визначення солюбілізації, солюбілізаційної ємності міцел Твін-80 у середовищі «Водний розчин Твін-80 – соняшникова олія», обґрунтування місця локалізації молекул солюбілізату в міцелярних агрегатах. Предмет дослідження – здатність до солюбілізації. Об’єкт – організовані середовища водних розчинів НПАР Твін-80 і системи «Водний розчин Твін-80 – соняшникова олія» (далі – досліджувані системи).

Виклад основного матеріалу дослідження. Твін-80 відноситься до водорозчинних НПАР, здатних до біорозкладання, і дозволений для використання як харчова добавка (Е 433) [6]. Хімічну будову Твін-80, сорбітан біс (поліоксиетилен)-моноолеату з кількістю оксиетильних груп – 20, зображено на рисунку 1.



$$w + x + y + z = 20$$

Рисунок 1 – Структурна формула Твін-80

За даними попередніх досліджень із визначення параметрів молекулярної упаковки міцелярного розчину цієї НПАР – $S/S_0 > 2$ встановлено, що міцели Твін-80 у водних розчинах мають сферичну форму [17]. Вуглеводневі радикали Твін-80 в міцелі розташовані радіально, а гідрофільна частина являє собою зовнішню оболонку із сильно закручених оксиетильних ланцюгів $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_m$. Закручені, заплетені ланцюги є найвигіднішою для міцел Твін-80 структурою, яка сприяє утворенню водневих зв’язків між атомами Гідрогену води і атомами Оксигену оксиетильних ланок. Переважна більшість молекул у

міцелі знаходиться у неупорядкованому стані. На рисунку 2 наведено структуру, аналогічну структурі сферичної міцели Твін-80.

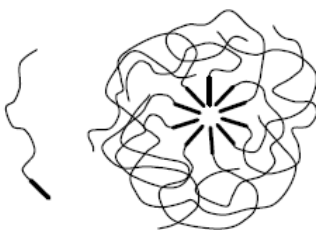


Рисунок 2 – Структура сферичної міцели НПАР [1]

Солюбілізацію водних розчинів Твін-80 і досліджуваних систем було досліджено рефрактометричним методом, розробленим А.І. Юрженко [18]. Фізико-хімічні основи методу базуються на існуючій залежності між кількістю уведеного до розчину ПАР солюбілізату і показником заломлення, який зі збільшенням кількості солюбілізату в розчині ПАР спочатку зростає до насичення ним розчину ПАР, а далі – не змінюється.

Досліджувані системи готувалися шляхом додавання до 10,00 мл розчинів Твін-80 з концентраціями до і після ККМ ($1,07 \cdot 10^{-4}$; $2,14 \cdot 10^{-4}$; $4,28 \cdot 10^{-4}$; $8,55 \cdot 10^{-4}$; $19,09 \cdot 10^{-4}$; $38,17 \cdot 10^{-4}$; $76,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л) соняшникової олії об'ємами 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,24 і 0,28 мл. З метою запобігання погрішностей, зумовлених емульгуванням солюбілізату, системи обережно перемішували впродовж 40 хвилин. Для попередження впливу сторонніх чинників системи зберігали у закритих ємностях за постійної температури.

Враховуючи довготривалість процесу солюбілізації, момент досягнення рівноважного стану у досліджуваних системах визначали за результатами вимірюванням їх показників заломлення через 24, 48 і 96 годин (похибка визначення не перевищує 5%). Було визначено, що дані показників заломлення досліджуваних систем, визначені через 24 години, дещо відрізнялися від показників, виміряних через 48 і 96 годин ($\pm 0,0004$), а після 48 годин — залишалися практично однаковими ($\pm 0,0001$), що свідчило про досягнення рівноважного стану.

Тому залежності показника заломлення досліджуваних систем від об'ємної частки ($\varphi_{\text{олії}}$, %) соняшникової олії за різних концентрацій Твін-80 вивчалися у стані насичення систем — через 48 годин (рисунок 3).

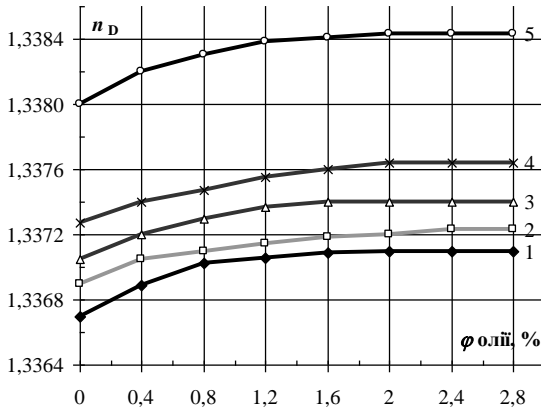


Рисунок 3 – Залежність показника заломлення досліджуваних систем від об'ємної частки соняшникової олії за 293 К за концентрацій водних розчинів Твін-80: 1 – $4,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 2 – $8,55 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – $19,09 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 4 – $38,17 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 5 – $76,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л

З рисунка 3 видно, що показники заломлення досліджуваних систем зростають зі збільшенням концентрації Твін-80 і вмісту олії. Також спостерігається зростання показників заломлення досліджуваних систем із підвищенням вмісту олії, що є свідченням здатності міцелярних систем, утворених водними розчинами Твін-80, до сольобілізації соняшникової олії.

Аналізуючи побудовані залежності можна дійти висновку, що насичення (початок ділянки плато на графіках) з підвищенням концентрацій Твін-80 починається за більшого вмісту олії в системі. Зокрема, для залежності 1 за концентрації $c_s(\text{Твін-80}) = 4,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л система досягає насичення за вмісту олії 0,8...1,2%; для залежності 4 за концентрації $c_s(\text{Твін-80}) = 38,17 \cdot 10^{-4}$ моль/л – за вмісту олії 1,6...2,0%, 5 за концентрації $c_s(\text{Твін-80}) = 76,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л – за вмісту олії 2,0%.

Оскільки за всіх розглянутих концентрацій водних розчинів Твін-80 за вмісту олії 2% спостерігається насичення, то рівноважні ізотерми (за 293 К) показника заломлення від концентрації НПАР побудовано для водних розчинів Твін-80 і досліджуваної системи з об'ємною часткою соняшникової олії 2% (рисунок 4).

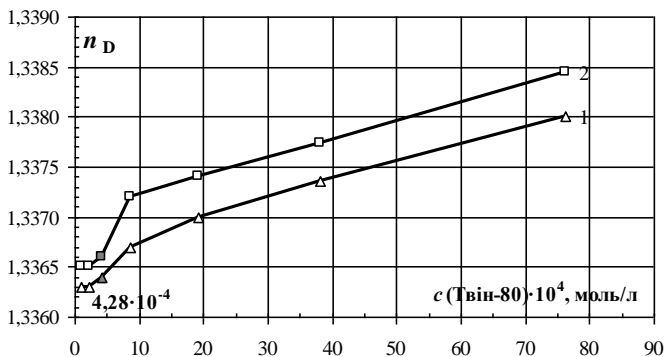


Рисунок 4 – Рівноважні ізотерми показника заломлення від концентрації Твін-80: 1 – водні розчини Твін-80; 2 – досліджувані системи з об’ємною часткою соняшникової олії 2%

Відповідно до рисунка 4 значення показників заломлення досліджуваної системи з олією вищі порівняно з водними розчинами Твін-80, що, ймовірно, пов’язано з утворенням більш структурованого внаслідок солюбілізації міцелярного агрегату. Злам на ізотермах відповідає ККМ ($4,28 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а збільшення кута нахилу екстраполяційної прямої з початку ізотерми 2 може вказувати на деяке зменшення ККМ досліджуваної системи з олією.

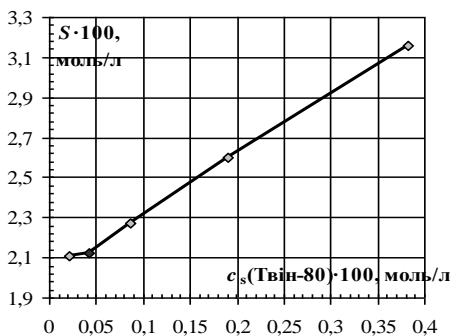


Рисунок 5 – Залежність солюбілізації соняшникової олії від концентрації Твін-80 у водних розчинах за 293 К

На рисунку 5 представлено графічну залежність розрахованої за експериментальними даними сольобілізації соняшникової олії водними розчинами Твін-80 від його концентрації.

Із побудованої графічної залежності видно, що до ККМ досліджуваної системи розчинність триацилгліцеринів олії мала і практично не залежить від концентрації НПАР. Після ККМ залежність лінійно зростає, що відповідає рівнянню

$$S = 2,97c_s + 2,01, \quad (1)$$

з величиною достовірності апроксимації $R^2 = 0,9982$.

Відмітимо, що лінійність означає постійність сольобілізаційної ємності ($s = \text{const}$), що свідчить про утворення міцелярних агрегатів сферичної форми.

За тангенсом кута нахилу лінійної залежності $S = f(c_s)$ було визначено сольобілізаційну ємність міцел Твін-80 (MSR) по відношенню до триацилгліцеринів соняшникової олії, тобто число моль сольобілізату, що припадає на 1 моль Твін-80 у міцелі (моль/моль). Значення MSR склало 2,97 моль/моль. Величина отриманої сольобілізаційної ємності міцел Твін-80 по відношенню до молекул триацилгліцеринів соняшникової олії $MSR > 1$. Отже, місцем локалізації сольобілізату в міцелярному агрегаті є області між вуглеводневим ядром міцели і її зовнішньою оболонкою, де він розташовується переважно між неупорядковано зігнутими поліоксиетиленовими ланцюгами.

Висновки. Таким чином, за результатами експериментальних досліджень отримано залежності показника заломлення систем «Водний розчин Твін-80 – соняшникова олія» від вмісту сольобілізату – соняшникової олії і доведено здатність водних розчинів Твін-80 до сольобілізації соняшникової олії. Встановлено, що рівноважного стану системи «Водний розчин Твін-80 – соняшникова олія» набувають впродовж 48 годин.

За побудованими рівноважними ізотермами показника заломлення водних розчинів Твін-80 і систем «Водний розчин Твін-80 – соняшникова олія» у стані насичення від концентрації Твін-80 визначено сольобілізацію НПАР – Твін-80, за графічною залежністю сольобілізації соняшникової олії від концентрації Твін-80 – сольобілізаційну ємність міцел Твін-80. Доведено утворення міцелярного агрегату сферичної форму, в якому молекули триацилгліцеринів соняшникової олії розподіляються між вуглеводневим ядром міцели і її зовнішньою

оболонкою, розташовуючись переважно між неупорядковано зігнутими поліоксиетиленовими ланцюгами Твін-80.

Проведені дослідження мають теоретичне і практичне значення для розробки рекомендацій щодо обґрунтування використання Твін-80 та інших НПАР у сучасних харчових технологіях. Подальшу роботу авторів буде спрямовано на дослідження властивостей композицій НПАР.

Список літератури

1. Колоїдна хімія [Текст] : підручник / М. О. Мчедлов-Петросян [та ін.]. – Х. : Фоліо, 2005. – С. 163–176.

2. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии [Текст] : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б. Д. Сумм. – М. : Академия, 2006. – 240 с.

3. Волков, В. А. Коллоидная химия [Текст] / В. А. Волков – М. : МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2001. – 640 с.

4. Одинцова, О. И. Влияние неионогенных ПАВ на соллобилизацию дисперсных красителей [Текст] / О. И. Одинцова, М. Н. Кротова, Е. Ю. Куваева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, № 7. – С. 65–68.

5. Пат. 2140291. Российская Федерация, МПК⁶ А 61 К 47/44, А 61 К 47/26, А 61 К 47/14, А 61 К 9/48. Фармацевтический состав для соллобилизации плохорастворимого активного агента в составе-носителе и способ его изготовления [Электронный ресурс] // Позански Ульрих (DE) ; заявитель и патентообладатель Новартис АГ (CH). – № u96102012/14 ; заявл. 08.07.1994 ; опубл. 27.10.1999. – Режим доступа : <ru-patent.info/21/40-44/2140291.html-Россия>.

6. Сарафанова, Л. А. Пищевые добавки [Текст] : энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб : ГИОРД, 2004. – С. 476–477.

7. Хазенхютль, Дж. Пищевые эмульгаторы и их применение [Текст] / Дж. Хазенхютль, Р. Гартел ; пер. с англ. В. Д. Широкова ; под науч. ред. Т. П. Дорожкиной. – СПб : Профессия, 2008. – С. 156–159, 168–169.

8. Миттел, К. Мицеллообразование, соллобилизация и микроэмульсии [Текст] / К. Миттел. – М. : Химия, 1980. – С. 267–287.

9. Соллобілізація бензолу в водних розчинах інтра- та інтермолекулярних полікомплексів на основі полівінілового спирту та поліакриламіді [Текст] / Н. Є. Загданська [та ін.] // Укр. хім. журн. – 2003. – Вип. 69, № 3–4. – С. 121–126.

10. Потешнова, М. В. Влияние ароматического соллобилизата (толуола) на свойства мицелл Твин-80 в водной среде [Текст] / М. В. Потешнова, Н. М. Задымова, Д. С. Руделев // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2004. – Т. 45, № 1. – С. 64–72.

11. Потешнова, М. В. Микроэмульгирование толуола в водных растворах неионогенного ПАВ Твин-80 при разных температурах [Текст] / М. В. Потешнова, Н. М. Задымова // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2002. – Т. 43, № 5. – С. 306–310.

12. Мчедлов-Петросян, Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах [Текст] : монография / Н. О. Мчедлов-Петросян – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. – С. 144–148, 209–212, 223.

13. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ [Текст] / А. И. Русанов. – СПб. : Химия, 1992. – С. 252–254.

14. Trehalose and Tween 80 improve the stability of marine lysozyme during freeze-drying [Text] / C. Ji [et al.] // FOOD BIOTECHNOLOGY. BIOTECHNOL & BIOTECHNOL. EQ. – 23. – 2009. – № 3. – P. 1351–1354.

15. Effect of Tween 80 and ergosterol supplementation on fermentation performance of the immobilized yeast in high gravity brewing [Text] / Q. H. Tran [et al.] // International Food Research Journal. – 2010. – № 17. – P. 309–318.

16. Савгіра, Ю. О. Солубілізація соняшникової олії у розчинах желатини та агару [Текст] / Ю. О. Савгіра, І. С. Пілюгіна // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства та торгівлі : зб. наук. пр. / ХДУХТ. – Х., 2007. – Вип. 2 (6). – С. 215–220.

17. Мурликіна, Н. В. Визначення гідрофільно-ліпофільного балансу ТВІН-80 за геометричними параметрами його молекул [Текст] / Н. В. Мурликіна, О. В. Добровольська // Новітні технології оздоровчих продуктів харчування ХХІ століття : Міжнар. наук.-практ. конф., 21 жовтня 2010 р. : [тези] / редкол. : О. І. Черевко [та ін.]. – Х. : ХДУХТ, 2010. – С. 359–361.

18. Вережников, В. Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ [Текст] : учебное пособие / В. Н. Вережников. – Воронеж : ВГУ, 1984. – С. 204–214.

Отримано 30.03.2011. ХДУХТ, Харків.

© Н.В. Мурликіна, О.В. Добровольська, 2011.

УДК 543.382:663.6

В.Г. Михайленко, канд. техн. наук (ХДУХТ, Харків)

О.І. Князева (ІПМаш НАН України, Харків)

З.П. Гиль (ІПМаш НАН України, Харків)

П.В. Волошин, канд. техн. наук (ХДУХТ, Харків)

ВИЗНАЧЕННЯ МАЛИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ОРГАНІЧНИХ ДОМШОК В ОЧИЩЕНІЙ ВОДІ

Розроблено методику визначення повного хімічного споживання кисню в очищеній воді для харчових виробництв. Зазначена методика має чутливість від 4 мг/дм³, а з концентруванням – від 0,4 мг/дм³.

Разработана методика определения полного химического потребления кислорода в очищенной воде для пищевых производств.