

Секція 1 **НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОДУКТІВ ХАРЧУВАННЯ**

УДК 554.022.82:664.696.4

П.П. Пивоваров, д-р техн. наук

Є.П. Пивоваров, канд. техн. наук

В.О. Ключко, бакалавр

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВНУТРІШНЬОГО СТРУКТУРУВАННЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ ПРОДУКТІВ

Розглянуто механізм структурування системи «натрій альгінат – кальцій фосфат – кальцій-лактат – лимонна кислота», описано механізм структурування та оптимальні співвідношення компонентів системи.

Рассмотрен механизм структурирования системы «натрий альгинат – кальций фосфат – кальций лактат – лимонная кислота», описаны механизмы структурирования и оптимальные соотношения компонентов системы.

The mechanism of structuring of the system of sodium alginate – calcium phosphates – calcium lactate – lemon acid were considered, and the mechanism of gelation and optimum correlations of components of the system was described.

Постановка проблеми у загальному вигляді. В умовах сьогодення простежується певна залежність якості та асортименту продовольчої продукції, що споживається в Україні, від тенденцій світового ринку, основними з яких є підвищення цін на сировину, зниження обсягів її виробництва та збільшення собівартості переробки завдяки постійному підвищенню вартості енергоносіїв.

Молекулярна кухня набуває все більшої актуальності. Альгінатна ікра та інші структуровані продукти починають захоплювати сучасний продовольчий ринок.

В основі формування структурованих продуктів лежить широкий спектр фізико-хімічних процесів, зумовлених способом технологічного впливу на вихідну сировину та рецептурний склад продукту.

Розчини високомолекулярних речовин і золі деяких гідрофобних колоїдів здатні за певних умов піддаватися змінам, що викликають втрату текучості – гелеутворення розчинів, при цьому утворюються гелі (від латинського слова *gelatus* – застиглий). Як

відомо, гелі – це структуровані колоїдні системи, одержані під час процесу структурування чи гелеутворення – переходу колоїдного розчину з вільнодисперсного стану до зв'язанодисперсного, що є однією з найважливіших властивостей дисперсних систем і розчинів високомолекулярних речовин [1].

Завдяки характерній м'якій, ніжній, еластичній консистенції гелі здавна використовують як основу харчових продуктів. Гелі можуть містити до 99% води й, у той же час, проявляти властивості, характерні для твердого стану, зокрема, мати еластичність та твердість, зберігати певне просторове положення (форму). Їх властивості є наслідком тривимірного переплетення макромолекул білків або полісахаридів, що заповнюють об'єм, зайнятий гелем [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Вивченню механізму формування структури гелів присвячено роботи П.П. Пивоварова, С.М. Ліпатова, В.Б. Толстогузова, С.В. Рогожина, О.О. Гринченко та ін.

Найвищу здатність до утворення структурованих систем, з огляду на варіабельність рецептурного складу готової продукції, мають солі альгінової кислоти, зокрема альгінат натрію, властивості яких є доцільним висвітлити детальніше.

Альгінат натрію – це природний гідрофільний колоїд, одержаний із коричневих водоростей роду *Laminaria* і *Macrocectis*. Здатність альгінатів формувати однорідні розчини з різними властивостями, створювати стійкі до нагрівання й охолодження гелі робить цю речовину ефективною у виробництві різної продукції [2].

З хімічної точки зору альгінати є полімерними речовинами, у макромолекулах яких рівномірно розподілені гідрофільні групи, що взаємодіють із водою. Вони можуть брати участь також в обмінній взаємодії з іонами металів (особливо кальцієм), а крім того, з органічними молекулами меншої молекулярної маси.

Альгінати, уведені до рідкої харчової системи, зв'язують воду, унаслідок чого харчова колоїдна система втрачає свою рухливість і консистенція харчового продукту змінюється. Ефект зміни консистенції (підвищення в'язкості або гелеутворення) визначається, зокрема, особливостями хімічної будови певного альгінату, що введений до системи [3].

Альгінат натрію формує розчини високої в'язкості навіть за низьких концентрацій унаслідок високої молекулярної маси і жорсткої структури молекул. У стані спокою розчин має розвинену тривимірну структуру через взаємодію ланцюгів альгінатів з іонами кальцію. Збільшення градієнта зсуву призводить до руйнування слабких

зв'язків, що закінчується зменшеною взаємодією між молекулами і послідовним зниженням ефективної в'язкості. Так, розчинення альгінату натрію у воді супроводжується зниженням поверхневого натягу за рахунок адсорбції на межі поділу фаз. При цьому низько концентровані розчини альгінату є ньютонівськими рідинами. У випадку підвищення концентрації альгінату натрію в системі розчини переходять в неньютонівські рідини, що характеризуються псевдопластичною поведінкою [3].

Розчинність підвищується у присутності іонізованих груп – сульфатних і карбоксильних, збільшуючи гідрофільність. Розчиненню сприяє механічна дія (перемішування) та нагрівання. Розчинність знижується у присутності чинників, що сприяють утворенню зв'язків між полісахаридними ланцюгами, до яких відносяться наявність нерозгалужених зон і ділянок без іонізованих груп, а також присутність іонів кальцію або інших полівалентних катіонів, що викликають поперечне зшивання полісахаридних ланцюгів.

Слід враховувати, що від молекулярної маси альгінатів залежить їх використання в конкретних технологіях. Так, під час виготовлення різних наповнювачів, заморожених продуктів, сиропів, сухих сумішей тощо для одержання заданої структури готових виробів використовують альгірати з низькою в'язкістю (12...80 Па·с). Для збільшення дисперсії жирів, диспергування твердих речовин, одержання однорідної консистенції під час виготовлення соусів, пива використовують середньов'язкі альгірати (80...120 Па·с). Для одержання гелів як основи десертів і желе, реструктурованої продукції із заданою пружністю, еластичністю та ніжністю використовують альгірати з в'язкістю 120...190 Па·с [4].

Альгірати в розчині можуть поєднуватись з різними речовинами, включаючи загусники, цукор, олії, жири, різні емульгатори і розчини солей лужних металів.

Уведення спирту та гліцерину до розчинів альгінатів призводить до збільшення в'язкості й осадження останніх. Джерело альгінату, ступінь його полімеризації, присутні в розчині катіони і концентрація їх у розчині впливають на стійкість альгінового розчину до дії розчинників [4].

Альгірати достатньо стійкі до ферментних препаратів, але, оскільки їх розчини підтримують мікробіологічне зростання, введення консервантів обов'язкове, якщо розчини альгінатів передбачається зберігати протягом тривалого часу.

Альгірати натрію як загусники використовуються в технологіях соусів і різних приправ до салатів, молочних десертах, супах, напоях,

інстант-продуктах, хлібопекарської продукції; як речовини, що утворюють термонеоборотні гелі, – у технологіях виробництва кондитерських виробів, джемів, конфітурів, кормів для домашніх тварин; як стабілізатори – у харчових емульсіях, морозиві, фруктових напоях, кисломолочних продуктах, шоколадному молоці.

Альгірати також мають суміжну технологічну функцію стабілізатора, оскільки підвищення в'язкості дисперсної харчової системи у разі введення до неї альгірату або перетворення такої системи на слабкий гель за низьких концентрацій гелеутворювача запобігає її розділенню на початкові компоненти (наприклад, випадінню в осад твердих часток, перемішаних у рідкому дисперсійному середовищі).

Із вищевикладеного можна зробити висновок, що кожен вид альгірату натрію характеризується певними фізико-хімічними та функціональними властивостями, які слід урахувати під час вибору сировини у виробництві харчових продуктів на її основі [4].

Альгірати мають лікувально-профілактичну дію. Так, дослідження, що проводились у більш ніж 10 країнах світу, показали, що найбільш безпечною та ефективною речовиною, яка поєднує здатність скріплення і виведення з організму інкорпорованих радіонуклідів і важких металів, а також лікувально-профілактичні властивості при зовнішній дії радіації, є альгірати [5].

Основні переваги структурованих продуктів з використанням альгіратів полягають у тому, що їм можна надавати необхідної форми і текстури, вони стійкі під час нагрівання та охолодження, мають високі смакові показники та характеризуються лікувально-профілактичними властивостями [5].

Мета та завдання статті. Метою дослідження є обумовлення співвідношення реагуючих компонентів системи натрій альгірат – кальцій фосфат – кальцій лактат – лимонна кислота. Вивчення цих параметрів є необхідним для параметрування властивостей досліджених систем, що дозволяє створити стабільні за функціонально-технологічними властивостями гранульовані продукти.

Виклад основного матеріалу дослідження. Утворення структури гелю в розчинах альгіратів відбувається за участі іонів кальцію шляхом взаємодії їх молекул між собою в зонах кристалічності. У зв'язку з цим, гелеутворююча здатність і міцність гелів безпосередньо пов'язані з кількістю і довжиною зон кристалічності. Формування впорядкованої структури відбувається за рахунок створення зон асоціації між окремими ланцюгами макромолекул полісахариду. Завдяки іонотропному механізму

формування альгінових гелів вони характеризуються термостабільними властивостями.

Як зшиваючий агент використовують різноманітні солі кальцію – карбонат кальцію (нерозчинна сіль), сульфат кальцію (малорозчинна сіль) та хлорид кальцію (розчинна сіль), технологічні властивості яких визначають спосіб структурування харчових систем. Особливості кінетики процесу структуроутворення за умов використання різних джерел кальцію вимагають контролю перебігу реакції, що досягається такими способами:

- використання малорозчинних солей кальцію;
- зміна рН середовища з метою регулювання розчинності солей кальцію;
- використання розчинних комплексоутворювачів для регулювання тривалості утворення гелю і зміни його кінцевої текстури;
- використання різних за розчинністю кислот для регулювання перебігу реакції або тривалості утворення гелю.

У технологічних процесах як малорозчинну сіль звичайно використовують карбонат кальцію, кислий ортофосфат або фосфат кальцію. Їх уводять у розчин, де поступово вони дисоціюють і зв'язуються з молекулами альгінату. Недоліком використання цих солей у процесі структурування є необхідність введення пасиваторів, а саме: пірофосфату, поліфосфатів або цитрату натрію, що пов'язують із формуванням гетерогенних гелевих структур.

Одержання гомогенності можливе за рахунок повільного підкислення водяних розчинів, що сприяє розчиненню карбонату кальцію. Повільне підкислення досягається введенням D-глюко- δ -лактону, який гідролізується у воді й поступово знижує рН середовища. Це призводить до розчинення солі кальцію і вивільнення катіонів у розчин альгінату натрію. Застосування такого способу гелеутворення харчових систем є доцільним у технологіях харчових продуктів, значення рН середовища яких характеризується як кисле (одержання структурованих ягід та фруктів, начинок та джемів із плодово-ягідної сировини).

Використання хлориду кальцію приводить до миттєвого утворення гелю альгінату кальцію. При цьому виникає закупорюючий шар альгінату кальцію, який згодом уповільнює подальше проникнення катіонів кальцію в товщу альгінату натрію. Такий підхід актуально використовувати в технології продуктів харчування, одержаних шляхом капсулювання або мікрокапсулювання з метою

забезпечення заданої пружної оболонки та відокремлення рідкої складової капсули.

Сульфат кальцію як малорозчинна сіль характеризується повільним вивільненням катіонів кальцію порівняно з іншими солями. Це пов'язано з малорозчинністю сульфату кальцію у воді, тоді як вводять її в альгінат натрію у вигляді водної дисперсії. Аналіз сучасного огляду літератури свідчить про те, що системних досліджень щодо визначення умов та параметрів одержання гелів альгінату кальцію методом внутрішнього гелеутворення та з використанням малорозчинної солі фосфату кальцію немає.

Розробляючи принципово нові види структурованих продуктів, слід урахувати наявність фізичних (температура, зусилля зсуву, молекулярна маса полімеру, присутність гідрофільних розчинників) та хімічних (рН, концентрація і вид комплексоутворювача, наявність моновалентних солей і полівалентних катіонів) факторів, що здатні впливати на кінцеві властивості структурованих систем та готових виробів відповідно.

Слід зазначити, що на фізико-хімічні та структурно-механічні показники альгінових гелів впливає велика кількість технологічних чинників: природа альгінату, вид кальцієвмісної сировини, Рн середовища, температура, співвідношення комплексоутворюючих речовин, наявність інших рецептурних компонентів в системі.

Незважаючи на те, що проведено численні дослідження у галузі структурування харчових систем методом внутрішнього гелеутворення, сьогодні відсутні достатньо чіткі уявлення про взаємозв'язок між компонентами в системі, фазовий стан рецептурних компонентів, не виявлені основні закономірності процесу. Практично відсутні відомості про структурно-механічні властивості гелів, їх залежність від концентрацій і співвідношення компонентів у реакційній суміші. Останнє має велике значення, оскільки органолептичні та структурно-механічні показники готових виробів визначаються механічними властивостями модельних систем на основі альгінату кальцію.

Технологія виробництва гранул полягає в екструзії суспензії кальцію фосфату в розчині натрію альгінату до приймаючого середовища, яке містить лимонну кислоту та кальцію лактат. Для приготування лактатно-кислого розчину змішують лимонну кислоту, кальцію лактат та воду в необхідних пропорціях (таб.). Суміш нагрівають до 75° С, перемішують хімічною мішалкою (300 об/хв.) та охолоджують до кімнатної температури. Для приготування альгінатного розчину змішують натрію альгінат, кальцію фосфат та

воду у необхідних співвідношеннях (табл.). Суміш нагрівають до 90° С, та охолоджують до кімнатної температури та витримують у холодильнику протягом однієї доби, щоб розчин вийшов на свої оптимальні технологічні властивості. Під час екструзії розчину альгінату з кальцієм фосфатом краплями до приймаючого розчину утворюється сфероподібна капсула, структурно-механічні властивості якої залежать від багатьох параметрів.

Таблиця – Співвідношення компонентів у системі «натрій альгінат – кальцій фосфат – кальцій лактат – лимонна кислота»

Номер досліджу	Розчин для екструзії			Приймаючий розчин		
	Натрію альгінат, %	Фосфат кальцію, %	Вола, %	Лактат кальцію, %	Лимона кислота (C ₆ H ₈ O ₇), %	Вола, %
1	0,8	0,6	82,6	0,4	0,44	99,16
2	1,0	0,75	82,25	0,5	0,55	98,95
3	1,2	0,75	98,05	0,6	0,66	98,95
4	1,2	0,9	97,9	0,6	0,66	98,74
5	1,7	1,275	97,025	0,85	0,935	98,215

У досліджах використовували механізм внутрішнього структурування. Механізм внутрішнього структурування складний та проходить у декілька етапів. Перший етап – це утворення поверхневого шару гранули за рахунок взаємодії натрію альгінату з вільними катіонами кальцію, джерелом яких є кальцію лактат. На цьому етапі гель утворюється тільки у поверхневих шарах, а в середині капсули знаходиться суспензія кальцію фосфату в розчині натрію альгінату, що досі не прореагував. На цьому етапі проходить формоутворення продукту, у даному випадку гранули.

Другий етап гелеутворення проходить досить повільно, тому що він оснований на властивостях дифузії. Поверхневий шар капсули, що був одержаний на першому етапі, не є суцільним, гель має отвори достатніх розмірів для того, щоб молекули лимонної кислоти могли дифундувати у внутрішнє середовище системи.

Дифундуючи, лимонна кислота реагує з суспензією кальцію фосфату, що знаходиться в розчині натрію альгінату. Кальцій фосфат стає джерелом необхідних іонів кальцію для утворення гелю натрію альгінату. Починається процес гелеутворення, який іде не від поверхні гуноли, як при зовнішньому структуруванні, а навпаки. Цей процес можна візуально спостерігати за зміною кольору. Завдяки вмісту нерозчинної білої солі кальцію фосфату на початку другого етапу капсули мають білий колір, а по завершенні вони стають майже прозорими, що свідчить, що весь кальцій фосфат, який містився у капсулі, прореагував з лимонною кислотою і утворив гель. У кінці другого етапу система представляє собою не капсули, а гранули.

Висновки. Аналіз одержаних результатів свідчить, що за концентрації натрію альгінату 0,8% отримується дуже ніжна структура гелю. Ця структура не дуже міцна і у разі зберігання більш ніж 10 днів або осмотичному тиску віддає вологу, спостерігається явище синерезису. Міцність гелю зростає разом із збільшенням концентрації натрію альгінату. Рациональним співвідношенням компонентів є: 1,2% натрію альгінату та 0,75% кальцію фосфату. За даних концентрацій спостерігалась відсутність синерезису та необхідні реологічні властивості гранул. Це може бути основою для розрахунку співвідношення субстратів в системі «натрію альгінат – кальцію фосфат – кальцію лактат – лимонна кислота». При цьому слід ураховувати, що введення додаткових компонентів у систему змінить абсолютні співвідношення та технологічні властивості гелів.

Завдяки розробленому механізму внутрішнього гелеутворення можна корегувати вміст вільного кальцію, більш ретельно контролювати технологічні властивості гелів натрію альгінату, управляти їх органолептичним та реологічним властивостями. Використовувати цей механізм можна для структурування великого асортименту сировини та створення нових продуктів, спектр використання яких є досить широким.

Список літератури

1. Пищевая химия [Текст] / А. П. Нечаев [и др.]. – СПб. : ГИОРД, 2001. – 592 с.
2. Пестина, А. А. Технология реструктурированного полуфабриката из дыни [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Пестина Анна Александровна. – Х. , 2009. – 177 с.
3. Пестіна, Г. О. Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію [Текст] / Г. О. Пестіна // Обладнання та технології харчових виробництв. – Донецьк : ДонДУЕТ, 2005. – Вип. 12, т. 1. – С. 173–178.
4. Пестіна, Г. О. Структурно-механічні властивості гелів альгінату натрію, одержаних у присутності CaCO_3 та D-глюконо- δ -лактону [Текст] /

Г. О. Пестіна, Є. П. Пивоваов // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 26. – С. 125–132.

5. Рябець, О. Ю. Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгінату натрію [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Рябець Ольга Юріївна. – Х., 2008. – 178 с.

Отримано 1.10.2010. ХДУХТ, Харків.

© П.П. Пивоваров, Є.П. Пивоваров, В.О. Ключко, 2010.

УДК 664.2:664.871

О.О. Гринченко, д-р. техн. наук, проф. (ХДУХТ, Харків)

І.М. Гурікова, ст. викл. (ХДУХТ, Харків)

К.В. Зубченко, студ. (ХДУХТ, Харків)

Є.О. Клапцов, студ. (ХДУХТ, Харків)

ВИКОРИСТАННЯ ХОЛОДНОНАБУХАЮЧИХ КРОХМАЛІВ У ТЕХНОЛОГІЇ СОУСІВ ЕМУЛЬСІЙНОГО ТИПУ

Досліджено вплив технологічних чинників (концентрація, рН, температурний вплив) на в'язкість клейстерів крохмалів холодного та гарячого набухання. Сформульовано рекомендації щодо їх використання в технології соусів емульсійного типу.

Исследовано влияние технологических факторов (концентрация, рН, температурное влияние) на вязкость клейстеров крахмалов холодного и горячего набухания. Сформулированы рекомендации относительно их использования в технологии соусов эмульсионного типа.

Investigation of influence of technological factors (concentration, рН, temperature influence) on viscosity of kleysteris starches of the cold and hot swelling vos determination. Recommendations are formulated in relation to their use in technology of sauces of emulsive type.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Відмінною рисою сучасного ринку соусів емульсійного типу є різко зростаюча конкуренція, яка визначає доцільність упровадження нових конкурентоспроможних технологій виробництва та збільшення обсягів реалізації. В умовах сьогодення українські виробники активно запроваджують нові шляхи оптимізації виробничих витрат, серед яких один з найефективніших – використання технологічно-функціональних харчових інгредієнтів, зокрема харчових добавок, з метою досягнення бажаних фізико-хімічних та органолептичних показників.

Використання загусників, емульгаторів, стабілізаторів у технології виробництва соусів емульсійного типу дозволяє отримувати