УДК 001.89:66.097.8:54-185

О.О. Гринченко, д-р техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
П.П. Пивоваров, д-р техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
М.І. Погожих, д-р техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
М.О. Янчева, канд. техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
Ю.Г. Абсалямов *(ТОВ «Тайфун-2000», Харків)*

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ СТАБІЛІЗАЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМ

Розкрито теоретичну концепцію збільшення термінів технологічної стабільності кулінарної продукції за рахунок використання напівфабрикатів функціональних композицій на основі крохмалю і високомолекулярних з'єднань.

Раскрыта теоретическая концепция увеличения сроков технологической стабильности кулинарной продукции за счет использования полуфабрикатов функциональных композиций на основе крахмала и высокомолекулярных соединений.

The theoretical concept of increasing periods of technological stability culinary products through the use of semi-functional compositions based on starch and macromolecular compounds has been solved.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Ураховуючи світову тенденцію переходу до здорового харчування і збільшення обсягів використання харчових волокон та полісахаридів природного походження, можна прогнозувати, що потреба в останніх в Україні найближчим часом буде постійно зростати. Ці речовини мають специфічні властивості й можуть використовуватися в різних напрямках. Так, при виробництві продуктів харчування їх застосовують як загущувачі, стабілізатори емульсій і суспензій, вологоутримуючі та створюючі різноманітні структури агенти.

Широкого росповсюдження в технології кулінарної продукції закладів ресторанного господарства набувають полісахариди та гідроколоїди природного походження. Одним з основних представників цієї групи є крохмаль, який як товарна сировина під час клейстеризації здатен утворювати унікальну структуру – оклейстеризовану крохмальну дисперсію (ОКД) за рахунок інтенсивного поглинання зернами вологи (або іншого розчинника) [1]. Ця властивість крохмалю може бути використана для одержання стабілізаційних систем у випадку, якщо вода буде замінена на розчин високомолекулярніх з'єднань (ВМЗ), в ролі яких нами обрано розчини некрохмальних гідроколоїдів (НГК) –натрійкарбоксиметилцелюлози, ксантанової та гуарової камеді, пектину, альгінату натрію та ін.

Системних наукових даних, що стосуються дослідження клейстеризації крохмалю як сорбційного процесу, наслідком якого є розвиток поверхні (кількісна зміна), формування нових властивостей і стану (якісна зміна), у літературі не виявлено [2–7].

Мета та завдання статті. Метою статті є розробка теоретичної концепції створення напівфабрикатів функціональних композицій (ФК) на основі крохмалю і ВМЗ, використання яких в технології кулінарної продукції дозволить істотно збільшити термін її технологічної стабільності.

Виклад основного матеріалу дослідження. Висока сорбційна здатність крохмалю під час гідротермообробки дозволяє сорбувати розчинені НГК, локально підвищуючи їх концентрацію на поверхнях, що розвиваються, створюючи якісно нову структуру напівфабрикату ФК «крохмаль – НГК», що принципово відрізняється від структури, яку одержують у результаті змішування [8].

У технологічному потоці утворення структури напівфабрикату ФК на основі крохмалю та її зміна в часі умовно можуть бути розділені на три основних етапи:

1-й етап – формування структури ОКД (власне клейстеризації крохмалю у воді) або ФК «крохмаль – ВМЗ» (клейстеризації крохмалю в розчині ВМЗ);

2-й етап – досягнення квазірівноважного стану системи (термодинамічного стану, при якому параметри стану системи на межі поділу відповідають параметрам навколишнього середовища) та забезпечення його в часі;

3-й етап – втрата ОКД або напівфабрикатами ФК квазірівноважного стану (старіння системи) чи прагнення до рівноваги.

Суттю *першого етапу* технологічного потоку, відповідного в технологічному розумінні процесу клейстеризації крохмалю, є активізація крохмалю під дією температури і підвищення його здатності до розчинення. При цьому ВМЗ прагнутиме до зменшення хімічного потенціалу, а вода – до збільшення, унаслідок чого спостерігатиметься втрата первинної упаковки ВМЗ (ВМЗ => $dS>0$) і набуття порядку (впорядкованості) води (H_2O => $dS<0$), де S (кДж/К) – ентропія.

Спрямованість процесу до вирівнювання концентрацій компонентів в об'ємі системи, або прагнення крохмалю до "розрідження", а води до "твердіння", зберігатиметься впродовж всього першого етапу. Але, оскільки швидкості зміни ентропії різні

$$\left|\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{H_2O}\right| \rangle \left|\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{BMC}\right|, \qquad (1)$$

то процес "затвердіння" води буде вираженим, що забезпечується її сорбцією, і при цьому матиме місце набрякання крохмальних зерен і розвиток їх поверхні з утворенням ОКД.

Якщо уявити, що в ОКД (набряклих зернах) існує деяка первинна межа розділу поверхня зерна – розчинник, через яку йде обмін речовиною розчинника і розчиненої речовини, то можна застосувати рівняння зв'язків (для адіабатичної оболонки), що фактично описують стан рівноваги в ОКД:

$$dS_{BMЗ} + dS_{H_2O} = 0 \qquad (2)$$

$$dm_{H_2O}^{(BMЗ)} + dm_{H_2O}^{(H_2O)} = 0 \qquad (3)$$

де m – маса відповідно води і ВМЗ.

Ці рівняння є балансом ентропії процесів поблизу стану рівноваги і зміни маси в об'ємних фазах води і ВМЗ.

Коли зміни вільної енергії ВМЗ і води припиняються, настає етап квазірівноважного стану, позначений як другий етап, під час якого будь-які процеси всередині системи не змінюють вільну енергію, за винятком енергії поверхневих шарів. Із технологічної точки зору, для кулінарної продукції тривалого зберігання тривалість другого етапу має бути максимально збільшена.

Стабільність ОКД або напівфабрикатів ФК і тривалість періоду їх існування в метастабільному стані будуть визначатися умовою стаціонарної рівноваги

$$\frac{dF}{d\tau} = 0, \ \frac{dS}{d\tau} = 0, \qquad (4)$$

але для F (вільна енергія) – це прагнення до мінімуму, а для S – до максимуму, або варіаціями вільної енергії та ентропії поблизу цієї точки: $(\delta F)_E \geq 0$, $(\delta S)_E \leq 0$, де E – сумарна енергія в системі.

Слід зазначити, що процес характеризується тим, що проходить через деякі стаціонарні стани, обумовлені динамічною рівновагою. При цьому сам стан характеризується як нерівноважний (напружений), а системи – як нестабільні. Згідно з теорією Прігожина про мінімум виробництва ентропії в ізольованій системі

$$(\beta = \frac{dS}{d\tau}, \frac{d\beta}{d\tau} \le 0), \quad (5)$$

будь-які процеси всередині такої системи приведуть до того, що виробництво ентропії з часом зменшиться, що свідчитиме про настання третього етапу процесу. Причинами настання третього етапу для ОКД може бути наявність локальних максимумів вільної енергії на поверхнях розділу фаз гетерогенної системи. Нестійкість квазірівноважного стану такої системи неминуче приведе до зростання ентропії. Цей процес може відбуватись у двох напрямах:

- збільшення ентропії ВМЗ спостерігатиметься більшою мірою, ніж ентропії води, що відповідає більш вираженій втраті структури ВМЗ, вода при цьому не втрачає її або втрачає мінімум;
- збільшення ентропії води спостерігатиметься більшою мірою, ніж ентропії ВМЗ, що відповідає випресовуванню води, ентропія ВМЗ при цьому збільшується до максимуму, унаслідок чого ВМЗ змінює конфігурацію.

Кінетика цього процесу описується диференціальним рівнянням перенесення

$$\frac{dS}{d\tau} = -divj_S + I_S, \quad (6)$$

де S – об'ємна щільність ентропії, Дж/м^3·К; *js* – потік ентропії, Дж/м^3·с·К; *Is* – об'ємна потужність джерел ентропії (або стоків) за рахунок внутрішніх процесів (наприклад, хімічних реакцій), Дж/м^3·К. Для ОКД у разі, коли немає хімічних взаємодій, маємо

$$I_S = 0, \frac{dS}{d\tau} = -divj_S \quad (7)$$

Розглянута нами модель двокомпонентної системи в першому наближенні може бути застосована для трикомпонентної або багатокомпонентної системи за умови, що розчинник (вода) буде замінений розчином НГК. Молярна маса НГК повинна бути меншою, ніж тієї речовини, що розчиняється (крохмалю).

Виходячи з умови

$$\left|\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{BMC}\right| < \left|\left(\frac{\partial S}{\partial \tau}\right)_{H_2O}\right|, \quad (8)$$

заміна розчинника на розчин НГК приведе до адсорбції крохмалем не тільки розчинника, але і розчиненої в ньому речовини, зменшуючи при цьому величину вільної поверхневої енергії за рахунок збільшення гідрофільності поверхні крохмального зерна.

Відомо, що гідрофільні речовини здатні до мимовільного диспергування, утворюючи стійкіші системи, не схильні до витіснення дисперсної фази. Ступінь диспергування визначатиметься ступенем гідрофільності. Виходячи з того, що клейстеризацію крохмалю можна представити як прагнення його до розчинення за допомогою набрякання, очевидно, що швидкість клейстеризації та тривалість періоду існування ОКД у метастабільному стані можна збільшити, якщо на поверхні розподілу крохмаль – розчинник створити надлишок більш гідрофільних речовин за рахунок сорбційних процесів. У будь-якому випадку можна застосувати рівняння Гіббса для поверхневого адсорбованого шару.

Якщо вважати, що під час сорбції виконується термічна рівновага, то відоме рівняння Гіббса для двокомпонентної суміші має вигляд

$$d\sigma = -\Gamma_1 \cdot d\mu_1 - \Gamma_2 \cdot d\mu_2, \qquad (9)$$

Ураховуючи, що для ізотермічних умов dμ = RT·d(lnC), і провівши область поверхні розподілу там, де надлишок першого компонента вирівнюється з відповідною об'ємною фазою, одержуємо (Γ_1=0). Тоді

$$d\sigma = -\Gamma_2 \cdot d\mu_2 = -\Gamma_2 \cdot RT \frac{dC}{C}, \qquad (10)$$

тобто

$$\Gamma_2 = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \qquad (11)$$

де C – рівноважна концентрація розчиненої речовини.

З останнього рівняння можна зробити два основні висновки:

− адсорбція залежить від температури (Γ=f(1/T). Температура і час витримування суміші при заданій температурі в ході одержання напівфабрикатів ФК «крохмаль – НГК» визначатимуть різний ступінь модифікації ОКД. Підвищення температури є необхідною умовою утворення напівфабрикатів ФК, що підтверджує неможливість одержання напівфабрикатів простим перемішуванням;

− оскільки $d\sigma/dC$, а відповідно і Γ_2, можуть мати і негативні, і позитивні значення, то при $\Gamma_2<0$ концентрація заздалегідь розчинених НГК у поверхневих шарах крохмальної дисперсії збільшуватиметься

порівняно з об'ємною фазою, що підтверджує сорбційний механізм утворення напівфабрикатів ФК; при $\Gamma_2<0$ – концентрація НГК може зменшуватися.

Установлені закономірності є теоретичною передумовою для обгрунтування умов сорбції (розчинення, набрякання, седиментації) у системі «крохмаль – НГК» за умови $\Gamma>0$ (розчинення, набрякання) або десорбції за умови $\Gamma<0$ (випадання до осаду) і можуть бути підтверджені експериментально.

На рис. 1, 2 наведено дані щодо впливу концентрації різних НГК на коефіцієнт поверхневого натягу і швидкість зміни цього показника за різних концентрацій НГК. Виходячи з вищевикладених аргументів, виявляється можливим виділити області концентрацій для кожного полісахариду, де його поведінка визначатиме утворення структури в розчині за рахунок процесів сорбції (на рис. 2 область позначено вертикальною лінією).

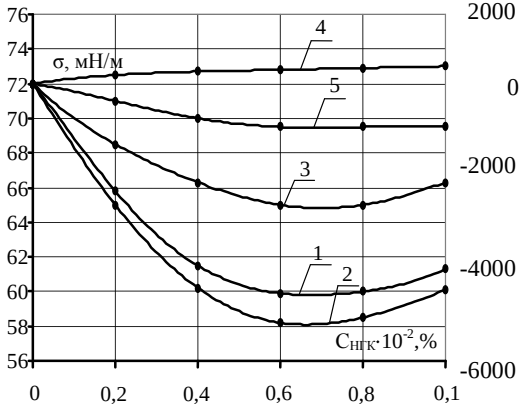

Рисунок 1 – Ізотерми поверхневого натягу водяних розчинів ФТІ: 1 – NaКМЦ; 2 – МЦ; 3 – ксантанова камедь; 4 – гуарова камедь; 5 – ОКД

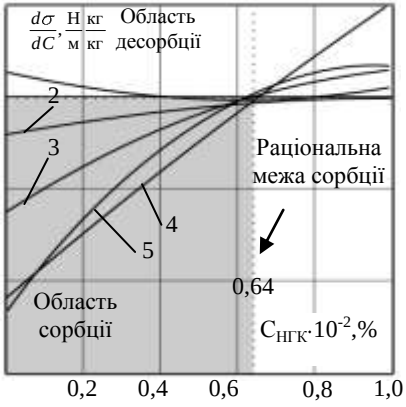

Рисунок 2 – Похідна $\partial\sigma/\partial C$ за різних концентрацій ФТІ: 1 – гуарова камедь; 2 – ОКД; 3 – ксантанова камедь; 4 – NaКМЦ; 5 – МЦ

На рис. 3 наведено результати електронної мікроскопії дегідратованих розчинів NaКМЦ і напівфабрикатів ФК «крохмаль – NaКМЦ», одержаних клейстеризацією 10% крохмальних суспензій в 1,0% розчині NaКМЦ за умов, відповідних реальній сорбції NaКМЦ (рис. 2 – область сорбції) на поверхні крохмальних зерен.

Видно, що поверхня напівфабрикатів ФК досить однорідна, для неї характерна складчаста структура без видимих тріщин, поглиблень, раковин. При сколюванні зразка всередині напівфабрикатів ФК виявляються радіальні пори, розташовані перпендикулярно до поверхні. Всередині зерно крохмалю неоднорідніше, ніж на поверхні, що, імовірно, є наслідком адсорбції NaКМЦ. Дуже важливо, що концентрація NaКМЦ на поверхні крохмальних зерен не викликає висолювання і не викристалізовує NaКМЦ. Видно, що система однорідна за складом, тобто спільна клейстеризація збільшує спорідненість і макромолекули набувають "сітчастої" структури, а не утворюють суміш. Змішуванням одержати таку однорідність не можливо.

Підтвердженням сорбційного механізму створення структури напівфабрикатів ФК є також результати вивчення фізико-хімічних (стан водної фази, кута змочування, термічного опору втраті вологи та ін.) і гідродинамічних (в'язкості, граничної напруги зрушення, середньовагових молекулярних мас) характеристик дисперсних систем, що вивчаються.

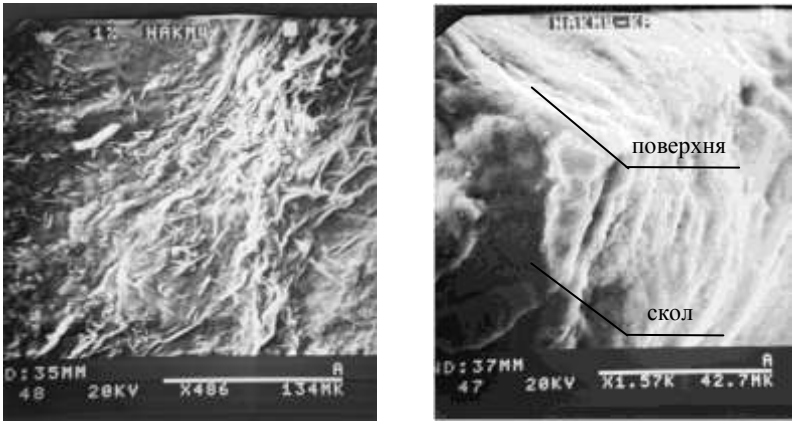

Рисунок 3 – Фрагменти мікроструктури дегідратованих NaКМЦ і напівфабрикатів ФК «крохмаль – NaКМЦ»

Висновки. Проведеними дослідженнями теоретично доведена й експериментально підтверджена принципова можливість створення нових напівфабрикатів ФК шляхом сорбції під час клейстеризації крохмалю заздалегідь розчинених у воді ВМЗ на поверхнях, що розвиваються, що дозволяє істотно змінювати їх гідрофільність і регулювати тривалість періоду квазірівноважного стану.

Список літератури

1. Химия и технология крахмала [Текст] / под ред. Роял Уистелера и Эжена Ф. Пашаля ; пер. с англ. под ред. И. Н. Трегубова. – М. : Пищевая промсть, 1975. – 360 с.

2. Квасников, И. А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных систем [Текст] / И. А. Квасников.– М. : МГУ, 1987. – 559 с.

3. Нечаев, А. П. Характеристики и использование крахмалов [Текст] / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. Н. Зайцев // Пищевые ингредиенты: сырье и добавки. – 1999. – № 2. – С. 31–32.

4. Крахмал и крахмалопродукты [Текст] / под ред. И. П. Гулюка – М. : Агропромиздат, 1985. – 240 с.

5. Жушман, А. И. Новое в производстве модифицированных крахмалов для пищевой промышленности [Текст] / А. И. Жушман, Е. К. Коптелова, В. Г. Карпов // Обзорная информация. ВНИИ инф. техн.-экон. исслед. агропром. комплекса. – 1990. – № 1. – С. 1–30.

6. The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylose maize starches [Text] / Y. I. Matveev [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2001. – № 2/44. – P. 150–151.

7. Колоїдна хімія [Текст] : підручник / Л. С. Воловик [та ін.] ; під ред. В. В. Манка. – К., 1999. – 238 с.

8. Гринченко, О. А. Использование стабилизационных систем на основе крахмала в технологии пищевых продуктов [Текст] / О. А. Гринченко / Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних та харчових виробництв. Вісник ХДТУСГ. – Х., 2002. – Вип. 9. – С. 224–227.

Отримано 1.10.2010. ХДУХТ, Харків.
© О.О. Гринченко, П.П. Пивоваров, М.І. Погожих, М.О. Янчева, Ю.Г. Абсалямов, 2010.

УДК 664:547.458

П.П. Пивоваров, д-р техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
А.А. Коваленко *(Корпорація «Бісквіт-Шоколад», Харків)*
В.М. Михайлов, д-р техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*
О.П. Неклеса, канд. техн. наук *(ХДУХТ, Харків)*

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ СТВОРЕННЯ ПРОДУКЦІЇ З ЕМУЛЬСІЙНОЮ СТРУКТУРОЮ НА ОСНОВІ СТАБІЛІЗАЦІЙНИХ СИСТЕМ З ВИКОРИСТАННЯМ ІОНОТРОПНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

Розглянуто перспективи використання іонотропних полісахаридів у технології продукції з емульсійною структурою, розкрито нову технологію емульсійних соусів з регульованими органолептичними та структурно-механічними властивостями за рахунок використання гідротермооброблених систем гетерогенних полісахаридів.