

О.П. Пивоварова, асист.

Є.П. Пивоваров, доц.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОДИ ТА ВОЛОГОУТРИМУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ СТРУКТУРОВАНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ

Наведено результати дослідження стану води та вологоутримуючої здатності структурованих систем на основі альгінату натрію.

Приведены результаты исследования состояния воды и влагоудерживающей способности структурированных систем на основе альгината натрия.

In the article the results of research the water state and moisture-retaning power of structured systems are reduced.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Сьогодні одним із пріоритетів державної політики в галузі виробництва харчових продуктів є покращення структури харчування за рахунок збільшення споживання населенням продуктів з високою харчовою цінністю. Як результат розвитку існуючого пріоритету на продовольчому ринку України спостерігається виражена тенденція зростання попиту на нові види продукції, що за підтримки держави є закономірністю функціонування конкурентного середовища. Окреме місце в даному сегменті ринку займають реструктуровані продукти, виробництво яких має певні переваги порівняно з традиційними технологіями. Науковий та практичний інтерес до проблеми структуроутворення в харчових системах достатньо високий. У світі проводяться масштабні дослідження в даному напрямку, результатом чого є інтенсивний розвиток ринку структурованих продуктів.

Технологія виробництва реструктурованих харчових продуктів базується на реалізації функціональних властивостей харчових інгредієнтів сировини, які в технологічному потоці здатні до утворення структури. Але, у більшості випадків під час розробки технологій реструктурованих продуктів виникає необхідність залучення в технологічний цикл виробництва додаткових структуроутворювачів.

Сьогодні серед біополімерів-структуроутворювачів широке використання знаходять полісахариди. Серед існуючих способів структурування полісахаридів найбільш ефективним є іонотропне гелеутво-

рення, внаслідок якого одержують термостабільні гелі з необхідними структурно-механічними та гідродинамічними показниками. Але перелік харчових інгредієнтів, здатних до іонотропного гелеутворення, досить вузький і представлений пектиновими речовинами, солями альгінової кислоти, каррагінанами. Серед них особливе місце займає аніонний полісахарид – альгінат натрію (AlgNa).

З хімічної точки зору AlgNa є полімерною речовиною, в макромолекулах якої рівномірно розподілені гідрофільні групи, що взаємодіють з водою та можуть брати участь в обмінній взаємодії з іонами металів.

Під час введення AlgNa до рідкої харчової системи, він зв'яже воду, внаслідок чого харчова колоїдна система втрачає свою рухливість і консистенція харчового продукту змінюється. Утворення структури гелю в розчинах альгінатів відбувається за участі іонів кальцію шляхом взаємодії їх молекул між собою в зонах кристалічності. 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.

Реалізація методу внутрішнього гелеутворення в технології харчових реструктурованих продуктів передбачає одержання кінцевої продукції з регульованими органолептичними, структурно-механічними показниками якості, технологічною стабільністю, що, в тому числі, визначається гідродинамічними показниками у часі та протягом тривалих строків зберігання.

Іонотропне гелеутворення модельної системи «Alg⁻ – Ca²⁺ – вода», як наслідок хімічної взаємодії, супроводжується не лише виникненням полімерів, які є основою структури, але й виникненням групи низькомолекулярних речовин Ca²⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, H₂O, серед яких вода за своєю кількістю є домінуючою. Аналіз технологічної системи свідчить, що кількість вільної вологи може бути, з одного боку, наслідком хімічної реакції, а з іншого – характеризувати швидкість структуроутворення та кількісне співвідношення AlgNa і зшиваючих агентів Ca²⁺. Ось чому важливою умовою є обґрунтування концентрації AlgNa, яка визначає кількість гідрофільних неіоногенних центрів, здатних зв'язувати воду, яка вводиться у систему для його гідратації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Незважаючи на значний вклад у теорію та практику гелеутворення вченими С.М. Ліпатовим, В.Б. Толстогузовим, С.В. Рогожиним, П.П. Пивоваровим, О.О. Гринченко, відсутність системних досліджень щодо визначення параметрів отримання реструктурованих продуктів методом внутрішньо-

го гелеутворення з використанням іонотропних гелеутворювачів, є, начасі, стримуючим фактором розвитку напряму переробки сировини різного походження в реструктуровані напівфабрикати.

У зв'язку з вищезазначеним, обґрунтування наукових принципів отримання гомогенних несинергуючих гелів альгінату кальцію (AlgCa) методом внутрішнього гелеутворення й розробка технології реструктурованих продуктів на їх основі є актуальними.

Метою статті є дослідження стану води та вологоутримуючої здатності гелів AlgCa, одержаних за різного співвідношення AlgNa та іонів Ca^{2+} (за умови використання в якості джерела іонів Ca^{2+} малорозчинної солі CaSO_4).

Предметом дослідження були розчини AlgNa; водні дисперсії CaSO_4 ; гелі AlgCa.

Рухомість води в гелях AlgCa досліджували методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на спектрометрі магнітного резонансу високого дозволу на протонах “TESLA BS 567A” з робочою частотою у 100 МГц. Сигнал воденьвмісної групи, як міру рухомої води дослідних систем, реєстрували спектрометром у режимах охолодження чи опілення. Як еталон під час фіксування спектрів ЯМР використовували ацетон.

Вологоутримуючу здатність (BVЗ) та вологовидальючу здатність (BBЗ) проводили за методикою, запропонованою П. Грау та Р. Хамм.

Виклад основного матеріалу дослідження. AlgNa, як розчинна речовина з високою молекулярною масою внаслідок значних величин питомої гідрофільності, характеризується здатністю до виникнення високов'язких гомогенних розчинів, які за певного гідромодуля містять певну частку вільної вологи. За низьких концентрацій солей заміщення частки вільної вологи буде незначно зростати й зв'язуватись гідрофільними неіоногенними центрами AlgNa, а структуровані продукти будуть характеризуватись визначеними органолептичними показниками. При цьому частка рухомої води в технологічній системі збільшуватись не буде внаслідок дегідратації полімеру. За високих концентрацій солі CaSO_4 результатом є збільшення частки гідрофобних центрів, з одного боку, та дегідратуючого ефекту вільних катіонів та аніонів, – з іншого.

Кількість рухомої води за різних температур наведено у відсотках відповідно до загальної кількості вільної вологи у зразках. За 100 % прийнято кількість води у зразку, яка реєструється методом ЯМР за температури вище 0 °С. Саме за цих умов водна фаза є рухомою у повному обсязі та інтенсивність сигналу ЯМР води є значенням загальної кількості води у дослідній системі.

На рис. 1 показано залежність кількості рухомої води у розчині AlgNa від температури при охолодженні та отопленні системи.

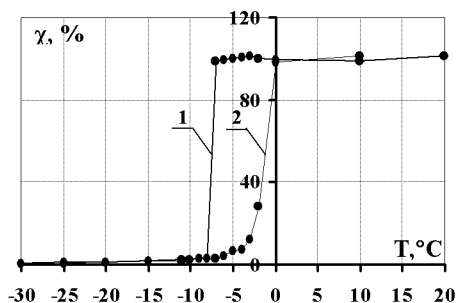


Рисунок 1 – Залежність кількості рухомої води від температури за концентрації AlgNa 3,0%: 1 – охолодження; 2 – отоплення

Отримані дані свідчать, що за концентрації розчину AlgNa 3,0% кількість рухомої вологи, яку реєструє ЯМР, не залежить від температури при охолодженні (крива 1) зразка до -8°C , а подальше зниження температури до -11°C сприяє різкому зменшенню кількості рухомої води у розчині AlgNa, що свідчить про фазовий перехід води у заморожений стан за принципом «вода–лід».

Це можна пояснити тим, що основна маса вільної вологи вимерзає, результатом чого в спектрі ЯМР високого дозволу реєструється сигнал фракції води, яка зв'язана з гідрофільними центрами AlgNa.

При отопленні замороженого зразка, тобто збільшенні температури (крива 2), кількість рухомої вологи у замороженому вигляді не змінюється, але характер кривої інший. Наявність температурного гістерезису пояснюється переохолодженням води у зразку на етапі зниження температури. При отопленні замороженого розчину AlgNa співвідношення кількості води у кристалічному та рідкому стані відповідає рівноважному співвідношенню фаз згідно з фазовою діаграмою даної системи. Дослідження фазових діаграм різних систем (вимірювання температурних залежностей співвідношення фаз) проводять при збільшенні температури, а не при зменшенні, що минує факт переохолодження. Як результат, дослідний розчин AlgNa при зниженні температури надто переохолоджується, що свідчить про існування фракції зв'язаної води у розчині. У результаті перерахунку абсолютних величин у (грам) води до (грам) сухої речовини видно, що до заморожування зразок має співвідношення 32,3 г води / 1 г сухої речовини, що

відповідає вмісту сухих речовин 3,0%, а за температури -9°C розчин AlgNa містить 2 г сухих речовин. Це значення значно більше, ніж число гідратації відомих біологічних об'єктів. Так, гідратація білків, амінокислот, біологічних тканин не перевищує 1 г води / 1 г сухої речовини біологічного матеріалу. Це пояснюється тим, що за температури -9°C метод ЯМР реєструє не тільки воду, зв'язану з гідрофільними центрами розчину AlgNa, але й воду у складі деяких областей, в яких вона не піддається заморожуванню за рахунок високих концентрацій розчинених речовин. Виникнення областей з високими концентраціями розчинених речовин називають «рідкими мікрофазами», які отримують шляхом заморожування основної маси води у дослідній системі, наслідком чого є концентрування водорозчинних солей або їх іонів у окремих областях технологічної системи. Саме в цих зонах замороженої системи протікають хімічні та біохімічні реакції зі збільшеною швидкістю, оскільки збільшується концентрація реагентів.

Аналіз цих даних свідчить, що в дослідній системі «AlgNa – вода – CaSO_4 » потрібно враховувати зони, які містять аномально високі та аномально низькі концентрації солей, що пов'язано з особливістю малої розчинності солі CaSO_4 та характером дифузії іонів у безперервному середовищі. Одночасно це підтверджує наявність нерівномірних зон згідно з топографією зразків, що може сприяти топографічним аномаліям, у тому числі виникненню пористості системи.

Протікання хімічних реакцій заміщення і виникнення нової гідрофобної фази, наслідком чого є витіснення її із розчинника та зниження в ньому концентрації сухих речовин, сприяє втраті нативних властивостей замороженого матеріалу. Але при структуруванні він набуває нових, додаткових властивостей, у тому числі і здатності до іммобілізації води структурою гелю.

Залежність кількості рухомої води в гелях за виникнення системи «AlgNa – AlgCa – вода» (за умови перевищення концентрації альгінату натрію над стехіометрично необхідною концентрацією сульфату кальцію, тобто $\text{AlgNa} > \text{CaSO}_4$) представлено на рис. 2. Залежність кількості рухомої води в гелях AlgCa за виникнення системи «AlgCa – CaSO_4 – вода», тобто за умови $\text{AlgNa} < \text{CaSO}_4$, представлено на рис. 3.

Отримані дані свідчать, що додавання 0,27% CaSO_4 до 3,0% AlgNa (співвідношення компонентів значно перевищує стехіометричне як 6 : 1) сприяє збільшенню ступеня переохолодження системи на етапі зниження температури та збільшення кількості незамерзлої води.

Про це свідчить збільшення температурного гістерезису за рахунок рухомості води в режимі охолодження (з -12 до -15°C), тобто кількість зв'язаної води у системі «AlgNa – AlgCa – вода» зростає.

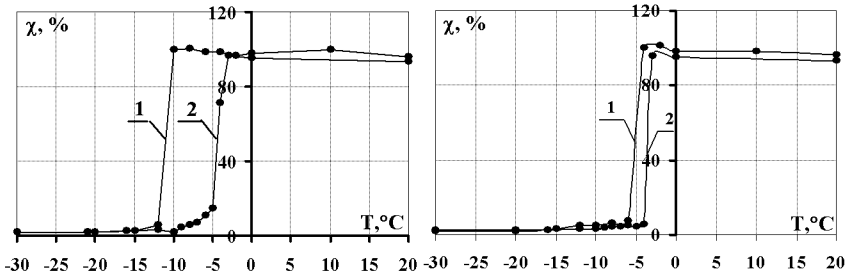


Рисунок 2 – Залежність кількості рухомої води від температури за концентрації AlgNa 3,0% і CaSO₄ 0,27% та їх співвідношення 11:1 :
1 – охолодження; 2 – отеплення

Рисунок 3 – Залежність кількості рухомої води від температури за концентрації AlgNa 3,0% і CaSO₄ 0,81% та їх співвідношення 3,7:1 :
1 – охолодження; 2 – отеплення

Це є підтвердженням того, що за малих, достехіометричних концентрацій солей кальцію кількість AlgCa, який сформувався, забезпечує системі властивості пружного гелю, а виділена при цьому вода втрачається на дегідратацію AlgNa, присутнього в системі.

За цих умов можлива висока вірогідність зниження активності води (a_w), що призводить до зниження хімічних реакцій у мікрофазах замороженого гелю AlgCa. Це дає підставу провести паралелі між трендами дії криопротекторів та діями малих концентрацій водорозчинних добавок у вигляді CaSO₄. Водорозчинні добавки, які зв'язують воду та знижують її активність, сприяють збільшенню технологічної стабільності структурованої продукції.

Введення надстехіометричних кількостей іонів кальцію (рис. 3), де співвідношення компонентів AlgNa : CaSO₄ як 3,7 : 1, призводить до виникнення гелю з високим питомим вмістом гідрофобних центрів та наявності високої частки виділеної вологи, про що свідчать відносно високі температури фазового переходу (-6...-9°C). Наглядним явищем є звуження петлі гістерезису, яка виникає при отепленні заморожених зразків і вказує на зниження здатності води до переохолодження. Очевидним є факт погіршення умов розчинення CaSO₄, який суттєво втратив спорідненість з розчинними речовинами і відокремився в окрему вільну фазу. За цих умов отримані зразки характеризуються низькими значеннями ВУЗ, здатні до сегрегації, що проявляється у порушенні їх об'єму при технологічному впливі. Принципово якість розчинника можна покращити введенням криопротекторів – водорозчинних речовин, які видаляються льодом у рідкі мікрофази, де вони зв'язують воду та знижують її активність, а також розводять реагенти, які здатні до хімічної взаємодії.

Для більш чіткого розуміння про зміну стану води в модельних структурованих системах методами визначення вологоутримуючої здатності гелів AlgCa за фіксованої концентрації AlgNa 3,0% та концентрації CaSO₄ 0,25...1,5 мас.% встановлено закономірності впливу рецептурних компонентів на стан води, і, як результат, на органолептичні показники реструктурованих продуктів.

З метою забезпечення високої швидкості утворення структурної системи ((10...12) · 60² с) для концентрації CaSO₄ 0,25% обрана концентрація AlgNa 3,0%, у той час, коли масова концентрація CaSO₄ 0,75...1,5 мас.% відповідає умовам надстехіометричного співвідношення компонентів. На рис. 4 наведено закономірності зміни вологовиділяючої (ВВЗ) (крива 1) та вологоутримуючої (ВУЗ) здатності (крива 2) гелів AlgCa.

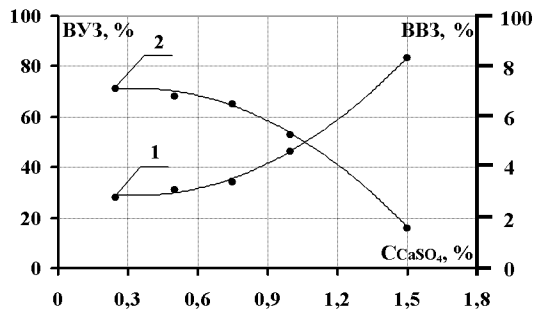


Рисунок 4 – Залежність ВВЗ (1) та ВУЗ (2) гелів AlgCa від концентрації солі CaSO₄ за концентрації AlgNa 3,0%

Отримані дані свідчать, що за співвідношення рецептурних компонентів як 12 : 1 ВУЗ структурованої системи найбільший і становить близько 72,0%, що характерне для виробів із високою соковитістю.

За співвідношення рецептурних компонентів як 6 : 1 та 4,2 : 1 ВУЗ складає 66,7 та 65,3% відповідно. Зростання масової концентрації CaSO₄ до 1,5% призводить до зменшення ВУЗ до 53,5%, що супроводжується суттєвим погіршенням структурно-механічних характеристик.

Висновки. Встановлено закономірності впливу зміни співвідношення рецептурних компонентів у гелеутворюючій системі «AlgNa – CaSO₄ – вода» на стан вологи та вологоутримуючу здатність структурованих систем. Визначено, що фазовий перехід «вода-лід» для 3,0% розчину AlgNa знижується у присутності 0,27,0% CaSO₄ з (-8...-11)°C до (-12...-15)°C, що свідчить про зростання в гелях за співвідношення AlgNa : CaSO₄ як 12 : 1 частки зв'язаної вологи і можливість регулю-

ваного керування вологоутримуючою здатністю структурованих продуктів. Визначено, що вологоутримуюча здатність гелів AlGCa з модулем пружності $(7,5...8,5) \cdot 10^3$ Па складає не менше 72,0%, що забезпечує реструктурованим продуктам високі органолептичні показники.

Список літератури

1. Пересічний, М. І. Технологія та фізико-хімічні властивості альгіно-вміщуючих добавок і продуктів, виготовлених на їх основі [Текст] / М. І. Пересічний, М. Ф. Кравченко // Вісник ДонДУЕТ. – 2002. – Вып. № 1 (13). – С. 113–117.

2. Гринченко, Н. Г. Технологія реструктурованих напівфабрикатів на основі рибної сировини [Текст]: дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16: захищена 17.05.07 : затвердж. 20.09.07 / Гринченко Наталя Геннадіївна. – Х., 2007. – 325 с.

3. Рябець, О. Ю. Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгінату натрію [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16: захищена 26.06.08 : затвердж. 08.10.08 / Рябець Ольга Юріївна. – Х., 2008. – 284 с.

4. Роговина, Л. З. Природа студнеобразования, структура и свойства студней полимеров [Текст] / Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский // Успехи химии – 1974. – Т. 43, № 6. – С. 1102–1134.

5. Thuresson, K. Effect of hydrophobic modification on phase behavior and rheology in mixtures of oppositely charged polyelectrolytes [Text] / K. Thuresson, S. Nilsson, B. Lindman // Food polysaccharides and their applications. – 1996. – Vol.12 – P. 530–537.

Отримано 30.09.2009. ХДУХТ, Харків.

© О.П. Пивоварова, Є.П. Пивоваров, 2009.

УДК 64.018:641.822:635.652

Ж.О. Ільчакова, асп.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА ХАРЧОВОЇ ЦІННОСТІ ЗАКУСОК ЕМУЛЬСІЙНОГО ТИПУ НА ОСНОВІ КВАСОЛІ

Наведено результати дослідження загального хімічного складу та харчової цінності закусок емульсійного типу на основі квасолі, доведено високу харчову та біологічну цінність нової продукції.

Приведены результаты исследований общего химического состава и пищевой ценности закусок эмульсионного типа на основе фасоли, доказана высокая пищевая и биологическая ценность новой продукции.