

УДК 547.458:664.858

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМО- ДІЇ ІОНОТРОПНИХ І ТЕРМОТРОПНИХ ПОЛІ- САХАРИДІВ У СКЛАДІ ДРАГЛЕПОДІБНИХ ПРОДУКТІВ

О. В. Мороз
Аспірант*

E-mail: hduht@kharkov.com,

Є. П. Пивоваров

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: hduht@kharkov.com

О. П. Неклеса

Кандидат технічних наук, асистент

Кафедра технології хліба, кондитерських та макаронних виробів та харчокоцентратів**

E-mail: hduht@kharkov.com

П. П. Пивоваров

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: hduht@kharkov.com

Р. В. Плотнікова*

E-mail: hduht@kharkov.com

*Кафедра технології харчування

**Харківський державний університет харчування та торгівлі

вул. Клочківська, 333, г. Харків, Україна, 61051

Вивчено механізм гелеутворення іонотропних та термотропних полісахаридів незалежно один від одного в спільному розчиннику. Підтверджено процес утворення просторових сіток драглів альгінату натрію, агару та карагінану в спільному розчиннику. Авторами розглянуто широкий спектр драглеутворювачів, які використовуються в харчовій індустрії. За результатами досліджень запропоновано використання принципів змішаного драглеутворення в технологіях харчових продуктів

Ключові слова: альгінат натрію, агар, карагінан, структуроутворення, термотропні та іонотропні полісахариди, ІЧ-спектроскопія

Изучено механизм гелеобразования ионотропных и термотропных полисахаридов независимо друг от друга в едином растворителе. Подтверждено процесс образования пространственных сеток гелей альгината натрия, агара и каррагинана в общем растворителе. Авторами рассмотрен широкий спектр гелеобразователей, которые используются в пищевой промышленности. По результатам исследований предложено использование принципов смешанного гелеобразования в технологиях пищевых продуктов

Ключевые слова: альгинат натрия, агар, каррагинан, структурообразование, термотропные и ионотропные полисахариды, ИК-спектроскопия

1. Вступ

Аналіз розвитку ринку харчових продуктів України підтверджує існування різноманітного асортименту продуктів харчування, які значною мірою здатні задовольнити попит споживачів. Істотний вплив на формування споживчого попиту надають сучасні уявлення про раціональне харчування, функціональні і лікувально-профілактичні продукти [1 – 3]. Розробка і реалізація сучасних технологій передбачає використання в своєму складі загусників і гелеутворювачів полісахаридної природи з метою регулювання органолептичних та структурно-механічних властивостей готового продукту [2]. Так, в технологіях молочних і кисломолочних продуктів і напоїв, кондитерських та м'ясних виробів широко використовуються карагінани, альгірати, камеді гаура, ксантану і рожкового дерева, модифіковані крохмалі, агар та ін. [4 – 8]. Практичний і науковий інтерес представляє реалізація технологій, які використовують структуроутворення на принципах змішаного гелеутворення, у тому числі драглі на основі іонотропних і термотропних гелеутворювачів - альгінату натрію, агару і карагінану.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Відомо, що [9], альгінат натрію в розчині здатний взаємодіяти з іонами кальцію (надалі за текстом Ca^{2+}) і за певних умов утворювати драгль другого роду, який володіє термостабільними властивостями, що є перевагою в технологіях продуктів, що піддаються тепловій обробці. Група карагінанів (к-, j-, л-карагінани) мають властивості термотропного та іонотропного гелеутворювача. Одночасне використання цих полісахаридів в загальному розчиннику з альгінатом натрію в присутності Ca^{2+} дозволяє отримати змішаний драгль, у якому, ймовірно, існування двох просторових сіток драглів за рахунок водневих зв'язків і утворених хелатним зв'язком.

3. Мета та задачі дослідження

Метою дослідження є визначення закономірностей взаємодії гелеутворювачів в складі змішаного драглю систем «альгінат натрію - карагінан - Ca^{2+} -

вода» і «альгінат натрію - агар - Ca^{2+} - вода» методами ІЧ-спектроскопії [10] після реалізації їх властивостей. Дослідження проведено за зміни концентрації внесених Ca^{2+} , джерелом яких було обрано сульфат кальцію, за умови достехіометричних концентрацій в перерахунку на G-блоки гулурунової кислоти, що забезпечує стехіометричний стан, а також забезпечують перевищення концентрації внесених Ca^{2+} у розрахунку на кількість G-блоків.

4. Експериментальні дані та їх обробка

Аналізуючи дані ІЧ-спектрів (рис. 1, 2), встановлено, що хімічної взаємодії між полісахаридами альгінатом натрію та j -карагінаном, альгінатом натрію і агаром не відбувається, що підтверджує відсутність зсувів хвильових чисел смуг поглинання в область більш високих значень і утворення сполук з ковалентними зв'язками, що забезпечують утворення нових смуг поглинання.

Нами зроблено припущення, що сітки драглю - іонотропного (альгінат кальцію) і термотропного (агар, карагінан) утворюють каркасні структури продуктів і існують в ньому без хімічної взаємодії. В цілому, властивості таких драглів проявляються як сума властивостей двох драглеутворювачів, з перевагою показників домінуючого компонента. Враховуючи властивість альгінату натрію і j -карагінану вступати в реакцію комплексоутворення з іонами двовалентних металів, де, найімовірніше, буде відбуватися конкуренція за можливість вступати у взаємодію з Ca^{2+} і утворити комплекс альгінат кальцію і кальцій- j -карагінан. Однак, виходячи з хімічного потенціалу речовин, поліелектроліт альгінат натрію характеризується значно більш вираженою взаємодією з Ca^{2+} , ніж j -карагінан або агар, внаслідок чого домінуюча кількість кальцію утворює хелатні сполуки саме з альгінатом. З цього виходить, що змішаний драгль проявлятиме більше властивості драглю альгінату кальцію, особливо в області термостійкості.

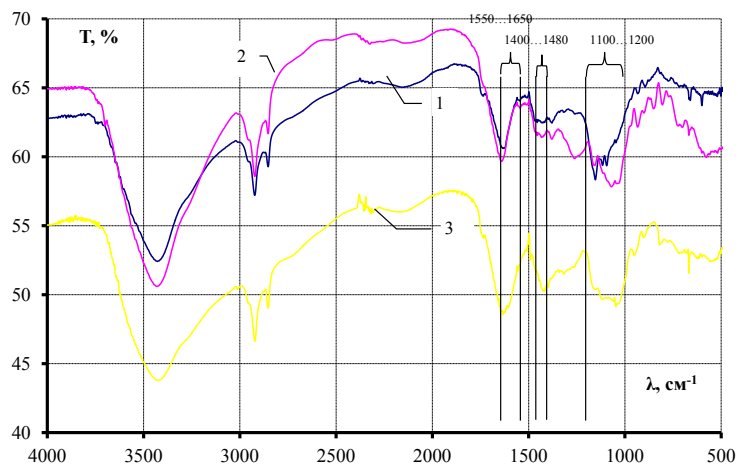


Рис. 1. Залежність інфрачервоних спектрів поглинання агару (1), йота-карагінану (2) і AlgNa (3) від довжини хвилі

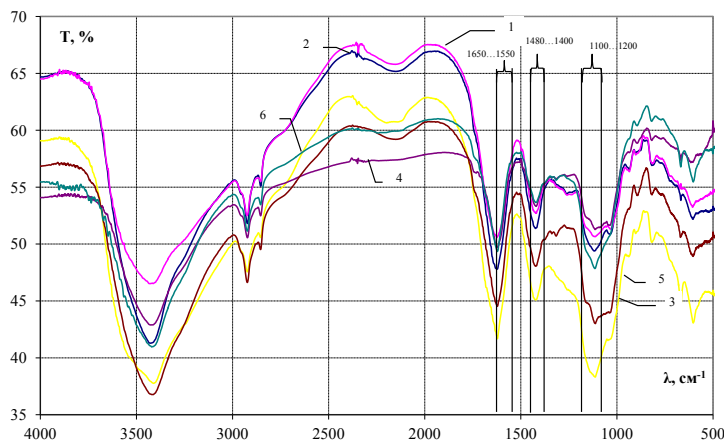


Рис. 2. Залежність інфрачервоних спектрів поглинання системи «альгінат натрію - j -карагінан - Ca^{2+} - вода» (криві 1, 2, 3) і «альгінат натрію - агар - Ca^{2+} - вода» (криві 4, 5, 6) у достехіометричному (криві 1, 4), стехіометричному (криві 2, 5) і надстехіометричному (криві 3, 6) співвідношенні концентрацій іонів кальцію в перерахунку на G-блоки

У системі «альгінат натрію - агар - вода» взаємодіє з Ca^{2+} тільки альгінат натрію, оскільки сульфатований полісахарид не має вираженої властивості до комплексоутворення в присутності Ca^{2+} .

Складність сумішей полісахаридів, які використовуються для забезпечення необхідних показників продукції, ускладнює отримання інформативних даних про протікання змін в системі при структуроутворенні. Більше того, складність структури полісахаридів призводить до того, що зі збільшенням молекулярної маси при полімеризації моносахарид-полісахарид за рахунок утворення α -1-4-глюкозидного зв'язку топографія ІЧ-спектру спрощується за рахунок перекривання смуг поглинання.

Виходячи із загальної структури альгінату натрію та термотропних полісахаридів агару та j -карагінану можна прогнозувати, що найбільше вираженими за інтенсивністю будуть коливання карбоксильної ($1550\text{...}1650\text{ cm}^{-1}$; $1400\text{...}1480\text{ cm}^{-1}$), гідроксильної ($3200\text{...}3400\text{ cm}^{-1}$) та етерної C-O і гідроксильних груп ($1000\text{...}1200\text{ cm}^{-1}$). Як видно (рис. 2), остання група більш виражена для альгінату натрію, альгінату кальцію і менш виражена для агару та j -карагінану і всіх сумішей альгінату з термотропними полісахаридами. Одночасно для всіх сумішей характерна розмитість спектрів, що свідчить про сильний взаємний вплив молекул.

При порівнянні спектрів окремих полісахаридів і «зшитих» металанами полісахаридів в драглях видно, що особливого впливу підлягає гідроксильна група ($1550\text{...}1650\text{ cm}^{-1}$), яка під впливом хелатоутворення піддається енергетичній стабілізації, що графічно в порівняльній ІЧ-спектроскопії проявляється у виникненні чіткого максимуму в зшитих системах. При цьому, відсутність карбоксильних груп в паралельних полісахаридах робить цей висновок чітким і практично безумовним.

Відсутність порівняльного впливу термотропних полісахаридів суміші на інтенсивність смуги карбоксильної групи, яка відповідає за утворення хелатних комплексів (G-блоки) та

сольових місточків (окремі залишки G- та M-глюкозидів) може свідчити і підтверджувати про виникнення змішаного стану драглеутворення, без вираженої синергетичної взаємодії полісахаридів, а зростання пружності драглів при зростанні концентрації - як прояву концентраційного, стереоскопічного ефекту водневих зв'язків.

Підтвердженням цього є утворення надмолекулярного (міжмолекулярного) водневого зв'язку, що реєструється хвильовим числом 1424 см⁻¹. Характерним є те, що зі зростанням концентрації полісахаридів в системі за рахунок додавання термотропного полісахариду, інтенсивність цієї смуги зростає. До такого ж ефекту призводить і зростання концентрації Ca²⁺ в системі, результатом чого є виражений синерезис системи, тобто просторове «стискання» структури. Що супроводжує цей ефект і суттєво впливає на характеристики і якість (технологічну) драглю.

Порівняльний аналіз спектрів доіонотропного структуроутворення свідчить, що характерна для карбоксильних груп смуга 1730 см⁻¹ (рис. 1 крива 3) зникає після структуроутворення, а виникає інтенсивна смуга 1620 см⁻¹, яка може свідчити про координацію карбоксильних груп навколо кальцієвих центрів хелатного комплексу. Про таку координацію і фактичну відсутність неорієнтованих карбоксильних груп свідчить зростання інтенсивності смуги 1424 см⁻¹. Одночасно це підтверджується відсутністю поглинання в області 1730 см⁻¹, яка характерна для карбоксильних груп незшитих полімерів.

В порівняльному плані зона 1400...1480 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням іонізованих карбоксильних груп, які безпосередньо приймають участь в реакції комплексоутворення, виявилось, дуже чутливою до введення Ca²⁺ в систему, і, що характерно, однаково реагують не залежно від концентрації Ca²⁺. Це підтверджує, що за умов реакції хелатоутворення координація зв'язків COO⁻...Ca²⁺ за усіх концентрацій найбільше виражені для процесу іонотропного драглеутворення.

Аналіз спектрів зшитих систем з додаванням термотропних полісахаридів свідчить, що крім зростання інтенсивності взаємодії по надмолекулярним водневим зв'язкам (1424 см⁻¹) не знайдено підтвержень про взаємний вплив полісахаридів в структурі драглю. Не підтверджено можлива взаємодія залишків сульфатованих полісахаридів (-OSO₃⁻) до можливого комплексоутворення шляхом організації сольових місточків через Ca²⁺ з карбоксильними залишками альгінатів, що можна пояснювати лише енергіями ентальпії хімічних потенціалів. Віднесення смуг в ІЧ-спектроскопії наведено в табл. 1.

Крім реологічних властивостей, альгінат-кальцієві драгли стійкі до високих температур, що дозволяє надавати термообробці драглеподібний продукт. Однак є ймовірність, що присутність у змішаному драгли високої частки термотропного драглеутворювача призведе до зниження термостійкості, особливо при наближенні температур впливу до температурної точки плавлення термотропного полісахариду. Експеримен-

тальні дані підтверджують це припущення і свідчать, що введення в змішаний драгль понад 50 мас. % агару або карагінану призводить до деформації драглів за температури обробки понад 60 °С. Враховуючи те, що драгли альгінату кальцію є пористими системами, нами встановлено, що за високих температур плавиться частина термотропного драглеутворювача і може дифундувати з сітки змішаного драглю з утворенням окремої фази. З метою визначення раціональних параметрів теплової обробки проведено дослідження, що підтверджують висунуте припущення. Встановлено, що з підвищенням температури обробки понад 90 °С і тривалістю більше 30 × 60 с, термотропний полісахарид поступово дифундує з драглю з наступним утворенням драглю поза сітки альгінату кальцію при охолодженні. Отже, необхідно обґрунтовувати режими термообробки, наприклад, зниження до t < 90 °С і скорочення часу впливу при одночасному забезпеченні мікробіологічної безпеки і стабільності властивостей драглеподібного продукту. Проведені дослідження дозволили забезпечити технологічні параметри термообробки структурованих продуктів, в основі текстури яких використовується змішане термотропне та іонотропне драглеутворення.

Таблиця 1

Віднесення смуг в ІЧ-спектроскопії

Довжина хвилі, см ⁻¹	Інтерпретація	Інтенсивність
930	α-1-4-глюкозидні зв'язки	Інтенсивна
1000...1200	Валентні коливання С-О етерних і гідроксильних груп	Виражена
2800...3000	Валентні коливання СН-	Виражена
1300...1310	Валентні коливання СН-	Слабка
1550...1650	Іонізовані COO ⁻	Виражена,
1400...1480		слабка
3100...3400	Гідроксильні -ОН	Виражена
1424	Деформаційні коливання гідроксильних груп -O...HO-	Виражена

5. Висновки

За результатами дослідження можна зробити опосередкований висновок, що структура складного драглю організована шляхом змішаного драглеутворення, а його пружно-пластичні та технологічні властивості будуть залежати від ступеню перетворення альгінату натрію в альгінат кальцію, концентраційним співвідношенням компонентів та температурою зовнішнього середовища, яка буде визначати рухомість водневих зв'язків.

Наведені дослідження мають практичний інтерес в технологіях структурованих продуктів, а саме методом змішаного іонотропно-термотропного гелеутворення. За даною методикою перспективним є розробка технології структурованих напівфабрикатів для солодких страв, кондитерських виробів, соусів з наповнювачами тощо.

Література

1. Погарская, В. В. Разработка технологий новых порошкообразных БАД из тыквы и продуктов для детского питания иммуномодулирующего действия на их основе [Текст] / В. В. Погарская, Т. А. Ковальзон, Н. Ф. Максимова / Прогресивні ресурсоз-

- берігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі. - Харків: ХДАТОХ. - 2001. - Ч.1. - С. 71-77.
2. Эрл, М. Разработка пищевых продуктов [Текст] / М. Эрл, Р. Эрл, А. Андерсен; пер. с англ. В. Ашкинази, Т. Фурманской. - СПб: Профессия, 2004. - 384 с.
 3. Погарская, В. В. О спектрах поглощения каротиноидов тыквы в различных растворителях [Текст] / В. В. Погарская, Т. А. Ковальзон / Стратегічні напрямки розвитку підприємств харчових виробництв і торгівлі. - Харків: ХДАТОХ. - 2002. - С. 59-61.
 4. Филлинс, Г. О. Справочник по гидроколлоидам [Текст] / под ред. Г. О. Филлинса, П. А. Вильямса. - С-Пб.: ГИОРД, 2006. - 535 с.
 5. 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.
 6. Littlecot, G. W. Food gels - the role of alginates [Text] / G. W. Littlecot // Food Technology. - 1982. - V.34. - P. 412-418.
 7. Cottrell, I. Alginates [Text] / I. Cottrell, P. Kovacs; Eds. R. L. Davidson // Handbook of water-soluble gums and resins. - New York: McGraw-Hill Book Company, 1980. - P. 21-23.
 8. Clare, K. Algin. In: Industrial gums [Text] / K. Clare; Eds. R. L. Whistler, J. N. BeMiller // Polysaccharides and their derivatives. - New York, San Diego: Academic Press, 1993. - P. 105-143.
 9. Уайтхауз, Ф. К. Выбор и использование гидроколлоидов [Текст] / Ферг К. Уайтхауз // Пищевая промышленность. - 2008. - № 10. - С. 76.
 10. Авраменко, В. Н. Инфракрасные спектры пищевых продуктов [Текст] / В. Н. Авраменко, Н. П. Есельсон, А. В. Заика. - М.: Пищевая промышленность, 1974. - 174 с.

В статті наведено дані досліджень щодо отримання стабілізатора водно-жирових емульсій майонезу на основі ферментованого пшеничного солоду. Досліджена стійкість емульсій, а також дана рекомендація щодо використання стабілізатора для часткової заміни у рецептурі майонезів певної частини більш коштовного компонента – яєчного порошку

Ключові слова: стабілізатор, ферментований пшеничний солод, стійкість емульсії, майонез

В статье приведены данные исследования по получению стабилизатора водно-жировых эмульсий майонеза на основе ферментированного пшеничного солода. Исследована стойкость эмульсий, а также дана рекомендация по использованию стабилизатора для частичной замены в рецептуре майонезов определенной части более дорогого компонента – яичного порошка

Ключевые слова: стабилизатор, ферментированный пшеничный солод, стойкость эмульсий, майонез

УДК 664.3.033.1

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ МАЙОНЕЗНОЙ ЭМУЛЬСИИ НА ОСНОВЕ ФЕРМЕНТИРОВАННОГО ПШЕНИЧНОГО СОЛОДА

Т. В. Арутюнян

Старший преподаватель*

E-mail: tatyana.arutunyan@gmail.com

Л. А. Данилова

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: lyudmila-danilova-48@mail.ru

Ф. Ф. Гладкий

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: tatyana.arutunyan@gmail.com

*Кафедра технологии жиров и продуктов брожения

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, м. Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Традиционно основными эмульгаторами и стабилизаторами майонезной эмульсии являются классические составляющие рецептур: яичный порошок, горчичный порошок, сухое обезжиренное молоко. Яичный порошок имеет преимущества низко- и высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, так как содержит оба эти класса. Вместе с тем, он имеет и существенные недостатки. Функциональные свойства этого порошка

зависят от многих факторов: качества исходного меланжа, режимов и условий пастеризации, сушки и однородности распыления яичной массы. Нестабильность показателей качества, степени денатурации белка и дисперсности яичного порошка обуславливают необходимость корректировки режимов технологического процесса при производстве майонеза.

Основной тенденцией в развитии пищевой технологии является производство продуктов для физиологически функционального питания. Майонез, с дан-