

**Наведені результати досліджень ступеню зв'язування води комплексними гелями альгіна-ту натрію і пектину. Встановлено, що такі гелі мають більшу кількість зв'язаної вологи і велику енергію активації у порівнянні з однокомпонентними системами зазначених гідроколоїдів. Це підтверджує утворення додаткових зв'язків між макромолекулами альгіна-ту і пектину і пояснює зміцнення їх гелевої сітки**

**Ключові слова:** зменшення вмісту цукру, пек-тини, альгінат, комплекси полісахаридів, синер-гізм, термогравиметричний аналіз гелів

**Приведены результаты исследований степени связывания воды комплексными гелями аль-гината натрия и пектина. Установлено, что такие гели имеют большее количество связанной влаги и большую энергию активации по сравне-нию с однокомпонентными системами указанных гидроколлоидов. Это подтверждает образование дополнительных связей между макромолекулами альгината и пектина и объясняет упрочнение их гелевой сетки**

**Ключевые слова:** уменьшение сахаросодержа-ния, пектина, альгинат, комплексы полисахар-идов, синергизм, термогравиметрический анализ гелей

УДК 664.143 : 664.685.6

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.65746

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТУПЕНЮ ЗВ'ЯЗУВАННЯ ВОДИ В ГЕЛЯХ ПЕКТИНУ І АЛЬГІНАТУ НАТРІЮ

**І. О. Соколовська**

Кандидат технічних наук, асистент\*

E-mail: ia\_sokolovskaya@mail.ru

**Ю. В. Камбулова**

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: kambulova.julya@yandex.ua

**Н. О. Оверчук**

Аспірант\*

E-mail: myatnaya15@gmail.com

\*Кафедра технології хлібопекарських і

кондитерських виробів

Національний університет харчових технологій

вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

### 1. Вступ

Невтішні статистичні дані та прогнози лікарів щодо нарощування темпів розвитку хвороб, пов'язаних з порушеннями обміну речовин, особливо ожирінням, цукровим діабетом, слугують поштовхом для зниження цукромісткості харчових продуктів. Насамперед, це стосується кондитерських виробів, для яких цукор є основною сировиною і значною часткою всіх рецептур. Тому, робота практично всіх відомих світових організацій харчування (Conference for Food Protection, Institute of Food and Agricultural Sciences, Institute of Food Technologists, International Association for Food Protection, International Food Information Council, International Life Sciences Institute і ін.) спрямована на удосконалення технологічних схем кондитерських виробів і зниження кількісного вмісту в рецептурах «вільних цукрів» (за визначенням ВООЗ до «вільних цукрів» відносять всі моно- і дисахариди, що внесені у продукт при виробництві. При цьому не враховуються природні цукри, що вносяться в продукт із сировиною, наприклад, лактоза в молоці).

Управлінням харчових продуктів і лікарських рослин США, за підтримки Європейської асоціації безпеки харчових продуктів, прийнята класифікація виробів за цукровмістом. Згідно класифікації готова продукція з регульованим вмістом цукру повинна обов'язково містити на етикетці одне з позначень:

– «Low sugar» – 5 г і менше всіх цукрів на 100 г продуктів;

– «High sugar» – вище 22,5 г всіх цукрів на 100 г продуктів;

– «Sugar-free» – 0 % «вільних» цукрів;

– «Less sugar, %» – без цукру.

В Україні низка потужних корпорацій, таких як Kraft foods, Nestle, Cargill, працюють в напрямку зниження цукромісткості виробів. Вони досягли зниження цукру в деяких продуктах на 10.38 %, але питання залишається актуальним і потребує вивчення багатьох технологічних аспектів [1, 2].

Насамперед, великі складнощі викликають питання структуроутворення кондитерських мас. Для групи цукристих виробів сахароза виступає не лише формувачем солодкого смаку, але й забезпечує структурно-механічні та фізико-хімічні показники. І рецептурна кількість сахарози є головним фактором структуроутворення. Тому, можливість зменшення сахарози може бути реалізована лише в тих технологічних схемах виробів, в яких формування структурно-механічних властивостей досягається в процесі гелеутворення. В такому випадку вирішальною у стабілізації структури є роль гелеутворювача, а для розкриття його функціонально-технологічних властивостей в середовищі створюються спеціальні умови. Лише в таких масах роль сахарози, як структуроутворювального агента, зменшується.

Актуальність досліджень полягає у вивченні властивостей зв'язувати і утримувати воду сумішню гідроколоїдів, а саме пектинів з різним ступенем метаксилування і альгіна-ту натрію. Їх поєднання доз-

вольт отримувати гелі з структурно-механічними властивостями, відмінними від чистих пектинових або альгінатних гелів, та, імовірно, вищим ступенем зв'язування води. Із урахуванням отриманих даних можна рекомендувати комплексне застосування указаних полісахаридів в рецептурах кондитерських виробів. Особливо значущим і актуальним це може бути при формуванні структурно-механічних властивостей кондитерських мас складної гелеподібної, піногелеподібної та емульсійно-піногелеподібної структури із зниженою кількістю цукру.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

При зниженні цукромісткості в кондитерських виробках драглеподібної та пінодраглеподібно структури (мармеладу, зефіру, білкових заварних кремів, суфлейних мас, корпусів для цукерок та ін.) відбувається зміна фізико-хімічних та структурно-механічних, мікробіологічних показників. Забезпечити необхідний рівень можливо за рахунок застосування тих видів гелеутворювачів, що мають вищу гелеутворювальну здатність, або введенням додаткових концентрації рекомендованих структуроутворювачів, або використанням поєднання гідроколоїдів, які виявляють синергетичну дію [3].

В технологіях гелеподібних харчових мас структуроутворювальними агентами виступають природні гідроколоїди, які отримують із наземних і морських рослин, мікроорганізмів тощо. Чистота і застосування гідроколоїдів в харчових системах суворо регламентується нормативними актами відомих міжнародних організацій в області контролю безпеки харчових продуктів – Joint expert Committee on Food Additives (Об'єднаного комітету експертів по харчовим добавкам) і Codex Alimentarius Commission (Комісії Кодекс Аліментаріус).

Проте деякі відомі і застосовувані гідроколоїди, наприклад агар, каррагинан, альгінат натрію, почали використовуватись задовго до розроблення правил їх використання і споживання. В умовах сьогодення, глобалізації і модернізації, попит та перспективи використання гідроколоїдів постійно збільшуються, що пов'язано зі зростаючим усвідомленням їх важливих функціональних властивостей і тієї ролі, яку вони відіграють в харчуванні і харчових технологіях [4].

Оскільки головною метою всіх виробництв, в тому числі й виробництва кондитерської продукції, є отримання якісного продукту, все вищими стають вимоги до чистоти і технологічних властивостей інгредієнтів, в тому числі й гідроколоїдів. Неухабно поширюється коло споживачів, які надають особливу увагу здоровому харчуванню, збільшуючи попит на «функціональні продукти».

У зв'язку з цим, є доцільним використовувати спектр гідроколоїдів, що володіють комплексоутворювальною здатністю, тобто здатністю вступати у взаємозв'язок із іонами важких металів, утворюючи нерозчинні комплексні сполуки, що виводяться із організму людини. Дослідженнями [5, 6] встановлено, що такими речовинами можуть бути пектини з різним ступенем метоксилювання (L-пектин, LA-пектин, H-пектин) і водоростеві полісахариди – альгінат

натрію, каррагинани, агар і ін. Ці гідроколоїди окрім функціонально-технологічних властивостей гелеутворювача, мають властивості оздоровчої спрямованості – є активними детоксикантами, підвищують імунітет організму, покращують склад кишкової мікрофлори, підвищують мукозальні бар'єрні властивості, знижують рівень глюкози й холестерину в крові [7]. Тобто, використання указаних полісахаридів для стабілізації показників якості кондитерських виробів зниженої цукромісткості є актуальним, перспективним напрямком і може бути реалізованим в різних країнах світу.

Для досліджень доцільно використати синергізм гідроколоїдів, що дозволить не тільки підвищити ефективність їх застосування, але й сприятиме зменшенню собівартості готової продукції. Особливо це важливо в умовах сьогодення, оскільки в Україні виробництво указаних гідроколоїдів не налагоджено і підприємства використовують імпорту дорожчою сировину. Синергізм, взаємодія двох або більше факторів, що характеризується істотним перевищенням ефекту спільного використання компонентів за окреме їх використання, дозволяє створити комплекси з прогнозованими характеристиками, збільшити їх технологічний ефект, спростити технологічні схеми виробництва [8]. Природа синергізму полягає у взаємодії різних за будовою молекул гідроколоїдів, хоча чітке однозначне пояснення механізму цього явища відсутнє. Це не дозволяє на якісному рівні передбачати структуру складних систем і хімічну взаємодію їх компонентів, але при варіюванні співвідношень полісахаридів в суміші можна регулювати властивості композиції в цілому. Саме цей факт дозволяє створювати різні комплекси структуроутворювачів для різних потреб, насамперед для підвищення в'язкості продукту та підвищення його здатності до утримання вологи.

Серед указаних полісахаридів єдиним прикладом синергізму, що рекомендований для використання харчовою промисловістю, є синергізм між пектином і альгінатом натрію [9, 10].

Поєднанням альгінату натрію і L-пектину знижують вміст сухих речовин, необхідний для гелеутворення і розширюють рН-діапазон. Автори [11] відмічають, при використанні альгінату з H-пектином в гелях формується більш щільна полімерна сітка, ніж в гелях з L-пектином. Дослідники [10] пояснюють синергетичну взаємодію альгінатів з пектинами утворенням асоціацій полісахаридів в ланцюгах з регулярними послідовностями. В пектинах такі регулярні послідовності утворюються залишками полігалактуронової кислоти. Альгінати, в свою чергу, є лінійними полімерами D-мануронової кислоти та L-галактуронової кислоти. Структурна подібність зон з галактуронової кислоти альгінатів та галактуронової ланцюгів пектинів сприяють їх агрегації. Сильні гелі утворює H-пектин, який містить великий процент галактуронової кислоти з альгінатом натрію. При взаємодії L-пектину з AN в системі повинно знаходитись джерело іонів двовалентних металів, необхідних для зшивання ланцюгів полісахаридів. Поєднання альгінату натрію з високим вмістом гулурунової кислоти і L-пектину рекомендовано застосовувати для «холодної» садки гелеподібних систем. Гелеутворенню сприяє відсутність у пектинових ланцюгів заряду внаслідок наявних недосціюваних карбоксильних груп, що викликає зменшення

сили електростатичного відштовхування при збільшенні ступеню етерифікації [9, 10].

Комплекс полісахаридів знайшов застосування в технологіях мармеладно-желейних, молочних, кисломолочних виробів, термостабільних начинок для борошняних кондитерських виробів [12, 13].

В усіх указаних роботах наводяться результати досліджень механізму гелеутворення пектиново-альгінатних гелів без аналізу їх структурно-механічних властивостей. А саме пружньо-пластичні характеристики змішаних гелів будуть безпосередньо пов'язані вмістом і ступенем зв'язування води. Тому не вивченими залишаються питання поведінки води в указаних гелях.

Вивчення поведінки води в комплексних системах гідроколоїдів неможливо без знань окремих функціональних властивостей пектинів і альгінату натрію, особливостей їх набухання і в'язкості розчинів.

В роботах багатьох авторів [14, 15] надається інформація щодо функціонально-технологічних властивостей альгінату натрію і пектинів, як окремих гідроколоїдів, визначений їх взаємозв'язок з неполярним розчинником. Проведені дослідження щодо процесів поглинання води, механізму набухання й розчинення пектиново-альгінатної суміші [16] не надають повної картини, тому для розуміння подальших досліджень слід проаналізувати поведінку обраних гідроколоїдів з розчинником.

Розчинність пектину обумовлена багатьма факторами – наявністю розчинних речовин, типом протиіонів, іонною силою, значеннями рН і температури. У воді пектин розчиняється, в спиртових і більшості органічних розчинниках – практично нерозчинний. Низькометаксильований пектин розчинний лише у вигляді натрієвої або калієвої солей. Проте, за високого вмісту солей, розчинність пектину знижується. Покращити її за цих умов можна введенням комплексоутворювачів (секвестрантів, наприклад, піро- або ортофосфатів). Розчинності також сприяє підвищення температури і значення рН поза меж, в яких відбувається гелеутворення. Докладно описаний процес розчинення пектину [17], описані в'язкісні характеристики розчинів пектину в присутності катіонів металів [18]. Так, пектин утворює в'язкі розчини, в'язкість яких залежить від вмісту пектину, що особливо помітно за його концентрації вищої тієї, за якої спостерігається стрімке збільшення в'язкості. В'язкість також залежить від типу пектину, розчинника, значень рН, температури й присутності солей. В'язкість розчинів пектинів із більшою молекулярною масою вища за розчини пектинів із компактною структурою.

Для отримання розчинів альгінату необхідно диспергувати його частинки в даній системі й розчинити. Це здійснюють за допомогою інтенсивного перемішування гідроколоїду з середовищем або попередньо з'єднав альгінат з іншими харчовими інгредієнтами, як правило, цукром білим. В'язкість розчинів альгінату визначається, насамперед, довжиною його молекули і залежить від присутності солей, цукрів, одно- і багатоатомних спиртів. Наприклад, введення невеликої кількості солей кальцію призводить до різкого збільшення в'язкості розчину внаслідок часткового і нерегулярного зшивання макромолекул полісахариду.

Цим питанням присвячені роботи відомих українських вчених [15].

Альгінат запобігає розшаруванню нестійких систем завдяки збільшенню в'язкості водної фази й утворенню на поверхні розділу фаз зарядженої плівки. Як наслідок, зникає коалесценція дисперсних систем та розшарування фаз. При висушуванні тонкого шару альгінатного гелю утворюється плівка, яка володіє гарною вологоутримувальною здатністю та бар'єрними властивостями, це дозволяє контролювати дифузію та форму готового продукту [15].

Таким чином, альгінат натрію і пектин мають схожі механізми взаємодії з водою і схожий вплив різних технологічних факторів на процеси їх розчинення. Вони будуть виступати конкурентами по відношенню до води і матимуть непередбачуваний результат комплексного розчинення. Відповідно синергетична взаємодія пектинів і альгінату натрію, яка базується на процесах водопоглинання й водоутримування також буде залежати від багатьох факторів.

Проте, чим більше будуть показники водоутримування, тим міцніше й стабільніше буде виглядати сітка утвореного гелю. Окрім цього, характер процесу водоутримування пояснює зміни в якості продукту під час зберігання, особливо зміни структурно-механічних властивостей (консистенції), фізико-хімічних (масової частки вологи, кислотності, густини) та мікробіологічних показників. В літературних джерелах докладної інформації щодо стану води в гелевих системах пектиново-альгінатних комплексів, характеру процесів утримування вологи в сумісних системах не знайдено. Можна лише передбачити, що поєднання гідроколоїдів призводить до збільшення кількості зв'язаної води. Цей процес потребує докладного вивчення.

---

### 3. Ціль та задачі дослідження

---

Метою роботи є вивчення ступеню зв'язування води в комплексних гелях пектину й альгінату натрію для їх застосування в рецептурах кондитерських виробів із зниженою кількістю цукру білого кристалічного.

В рамках поставленої мети досліджень сформульовані основні завдання:

- провести термогравиметричний аналіз гелевих систем і визначити масову частку зв'язаної води в комплексних гелях полісахаридів. Порівняти отримані дані із аналізом гелевих систем із поодиноким застосуванням полісахаридів;

- дослідити активність води дослідних гелевих систем і визначити енергію її активації;

- визначити прогнозований вплив комплексного застосування гідроколоїдів на показники якості готової продукції.

---

### 4. Об'єкти і методики дослідження

---

При проведенні досліджень були використані 2 %-ві гелеві системи альгінату натрію (АН) (ТУ 15-544), пектинів з різним ступенем метоксильовання (яблучний низькометоксильований «Purple Ribbon чистий», ступінь етерифікації 36...40 % (L-пектин);

цитрусово-яблучний низькометоксильований амідований «NECJ-A1», ступінь етерифікації 35...40 %, ступінь амідування 12...18 % (LA-пектин); цитрусовий високометоксильований «WEC-1», ступінь етерифікації 64...66 % (H-пектин), за висновками Державної санітарно-епідеміологічної служби МОЗ України та сертифікату відповідності). Для формування комплексних гелів визначені наступні співвідношення концентрації полісахаридів: для комплексу H-пектин:АН – 0,6 %:0,4 %, для комплексу LA-пектин:АН – 0,3 %:0,8 %, для комплексу L-пектин:АН – 0,3 %:0,8 %. Ці співвідношення формують необхідні структурно-механічні властивості кондитерських мас, що було визначено попередніми дослідженнями [19, 20].

Дослідження кількості вільної та зв'язаної вологи у модельних гелях полісахаридів проводили за допомогою дериватографа Q-1500. У дослідному зразку одночасно вимірювали температуру (Т), зміну маси (TG), швидкість зміни маси (DTG) та зміну теплоємності (DTA) залежно від часу [21–23].

За дериватограмами визначали величину втрати маси ( $\Delta m$ ) досліджуваного зразка за відповідної температури. На основі отриманих даних будували графік залежності  $\ln \Delta t - 1/T$  (рис. 1) і результати обчислень використовували для розрахунку енергії активації.

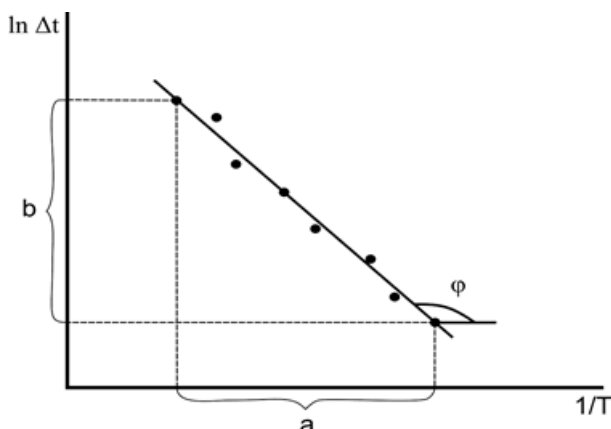


Рис. 1. Графічне зображення розрахунку енергії активації

Енергію активації,  $E$ , обчислювали за (1):

$$E = R \cdot \frac{b}{a}, \quad (1)$$

де  $R=0,0083$  кДж/моль·К – універсальна газова стала.

### 5. Результати досліджень показників зв'язування води в гелевих системах пектину і альгінату натрію

В дисперсній системі вода може займати 35–99 %. Відповідно, її ступінь зв'язаності з полімером буде відігравати суттєву роль у формуванні структурно-механічних властивостей системи, здійснювати вплив на її поведінку під час зберігання. Вода має різні види зв'язку із високомолекулярними речовинами: від самого міцного, обумовленого молекулярними силами, до чисто механічного утримування вологи – вологи мікро- і макрокапілярів. Зв'язаною вважається вода, що розташована на межі поділу фаз і приєднана до

макромолекул білку й полісахаридів за механізмом водневого зв'язку. Як правило, це адсорбційно-зв'язана вода; вона не може бути розчинником для інших речовин, має слабку рухливість, що обумовлює здатність систем зберігати форму.

Формування просторової сітки гелів полісахаридів здійснюється завдяки слабким зв'язкам, які виникають між кінцями колоїдних частинок (де подвійний електричний шар та гідратна оболонка є менш розвинутими), і система подібно губці захоплює молекули води. У випадку утворення гелів внаслідок поперечних зв'язків між ланцюгами полімерів з формуванням сітчастої структури, яка утримує молекули води, систему називають драглем. Хоча різниця між гелями і драглями досить умовна. Багато вчених схильні розрізняти гелі стійкі, що супроводжуються утвореннями тривимірної сітки (так звані «істинні гелі» або «сильні гелі»), і гелі, що мають неміцну гелеподібну сітку, яка легко руйнується під дією достатньо високої напруги, так звані «слабкі гелі». У роботах [24, 25] запропоновано розрізняти «слабкі гелі», які отримують внаслідок необмеженого набухання гідроколоїдів, а також «сильні гелі», що утворюються внаслідок втрати плинності розчину структуроутворювача. Проте, незважаючи на характер формування гелевої сітки полісахаридів, найбільш важливим є сили утримування води в утвореній решітці, які й будуть визначати структурно-механічні властивості гелевих систем.

За допомогою термогравіметричного аналізу визначена поведінка води в комплексних гелях пектинів і альгінату натрію і визначені відмінності від монокомпонентних гелів полісахаридів. Дериватограми дослідних зразків представлені на рис. 2, 3.

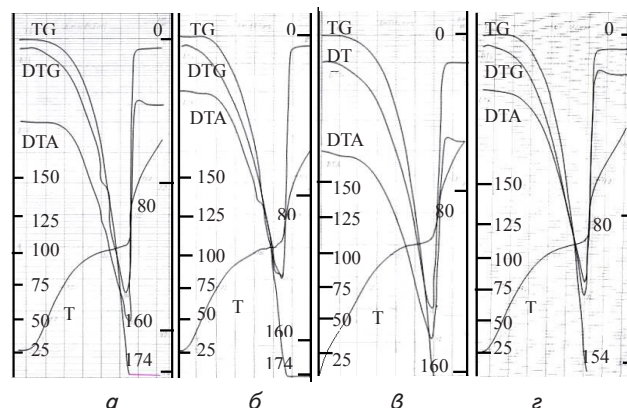


Рис. 2. Дериватограми гелів пектину і альгінату натрію: а – АН; б – H-пектин; в – L-пектин; г – LA-пектин

При аналізі дериваторам установлені наступні загальні закономірності. Крива Т показує поступове підвищення температури всередині зразка у будь-який момент нагрівання. Для всіх зразків відмічений деякий перегин із сповільненням в інтервалі температур 100–115 °С. Це може пояснюватись ендотермічними перетвореннями в зразку, які підтверджуються наявністю ендопіку в зазначеному температурному інтервалі на кривій ДТА.

Крива TG, що характеризує зменшення маси зразків, починає повільно знижуватись за температури вище 50 °С. На кривій спостерігається деякий прогин,

що збігається з температурою закінчення ендотермічного процесу – близько 150 °С.

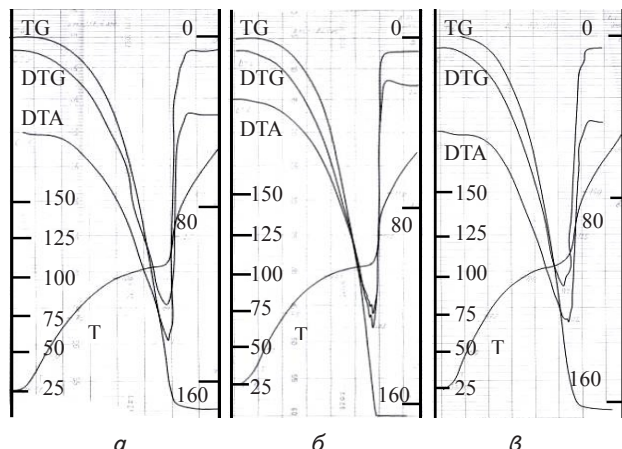


Рис. 3. Дериваторами гелів комплексів пектину і альгінату натрію: а – Н-пектин і АН; б – L-пектин і АН; в – LA-пектин і АН

На кривій ДТА відмічений виражений недопик, який характерний для процесів, що відбуваються з поглинанням тепла. Він притаманний для всіх дослідних зразків. Температурний інтервал ендопіку знаходиться в межах від 50...75 °С (початок процесу) крізь 106...112 °С (максимум едопіку) до 150...175 °С (закінчення процесу). Площа ендопіку характеризує енергетичні витрати на протікання процесів, що відбуваються в указаному інтервалі температур. Вони зумовлені термічним руйнуванням зразків і виділенням газоподібної фази.

За дериватограмами визначено кількість води, яка втрачається зразками за різними температурними інтервалами нагрівання. Результати представлені в табл. 1. Температурні інтервали дозволяють виділити воду мікро- і макрокапілярів, осмотично зв'язану, яка відноситься до вільної вологи (перший і другий період), а також вологу адсорбційно зв'язану вологу, вологу мономолекулярного шару, що характеризує воду зв'язану (третій період).

Таблиця 1

Аналіз дериватографічних кривих гелів пектину й альгінату натрію

Склад зразка	Маса води, яка втрачається зразками за зонами, мг		
	25–75 °С	76–100 °С	100–150 °С
Н-пектин	3	29	150
L-пектин	6	41	143
LA-пектин	6	55	123
АН	8	59	120
Н-пектин і АН	5	18	170
LA-пектин і АН	6	32	141
L-пектин і АН	3	27	152

Встановлено, що за температури 25–75 °С із дослідних зразків видаляється приблизно однакова кількість вільної вологи, що може свідчити про деяку їх ідентичність за розмірами, кількістю і сумарною площею макрокапілярів.

За температури 76–100 °С видаляється мікрокапілярна і осмотично зв'язана волога. Її кількість за табличними даними достатньо відрізняється для дослідних систем серед окремих полісахаридів. Найменше виділяє води зразок із Н-пектином. Практично вдвічі більше – L- та LA-пектин, АН. Така різниця щодо втрати маси води полісахаридами за цей період може пояснюватись різницею в кількості попередньо поглинутої ними води, що обумовлено різною кількістю функціональних груп, і енергією її зв'язування.

Маса води, що видаляється із зразків із комплексами полісахаридів за цей період набагато менша за масу води, що видаляється із зразків з окремим гідроколом. В таких зразках кількість гідрофільних груп велика і відповідно кількість води, що може видалятися за температури 76...100 °С повинна бути більшою. Але з урахуванням результатів коректно говорити про збільшення кількості зв'язаної вологи і утримування системою більшої кількості води завдяки взаємозв'язку між функціональними групами полісахаридів. Така система буде потребувати більшої енергії або вищих температур для видалення води. Дійсно, найбільша частка води із гелів видаляється за високих температур, в інтервалі 100–150 °С. І цей показник в комплексах найбільший.

Ступінь зв'язування води з полісахаридом може характеризуватись швидкістю втрати вологи. За однаковий час кількість води, що видаляється, буде різною. За результатами обчислень даних кривої ТГ та зміни маси води для кожного дослідного зразка побудовано кусково-лінійну функцію, що дозволяє відслідкувати швидкість виділення вологи за різними температурними інтервалами. Чим більший кут нахилу, тим більша швидкість виділення води.

Графіки представлені на рис. 4.

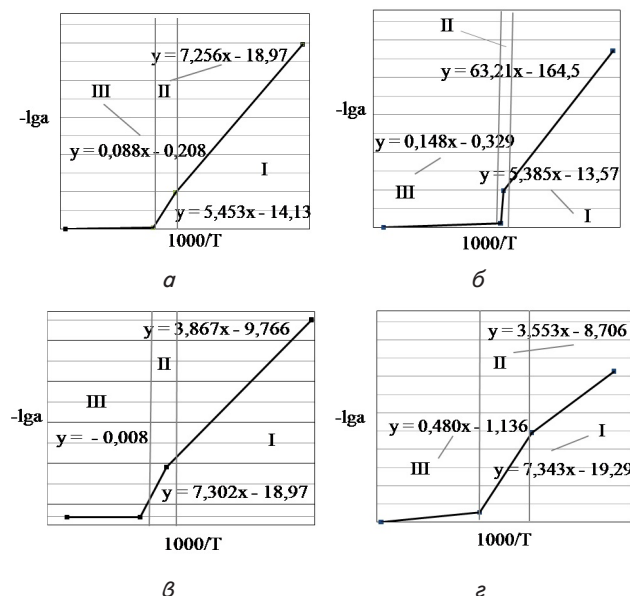


Рис. 4. Графіки кусково-лінійних функцій виділення вологи з гелів пектинів і альгінату натрію: а – Н-пектин; б – LA-пектин; в – L-пектин; г – АН

Графіки характеризуються трьома періодами, які відповідають зонам прогрівання зразків. У першому і другому періодах крива має великі кути нахилу, що

пояснюється інтенсивним видаленням води. Дійсно, швидкість видалення води із зон вільної і капілярної води вища, ніж із зони води зв'язаної. У третій зоні кут нахилу кривої різко зменшується, тобто швидкість видалення води значно сповільнюється.

Порівнюючи між собою залежності відмітимо, що в першому періоді АН втрачає воду із найменшою швидкістю, але цей період для нього характеризується найбільшою кількістю видаленої води серед полісахаридів – 8 мг (табл. 1). Це свідчить про те, що вона легше видаляється і ступінь утримування її менша за пектини. Можливо, під час набухання АН утворюється нерівномірна полімерна сітка, з більш пористою поверхнею, в якій знаходиться вода, недостатньо міцно зв'язана з полісахаридом.

У другому періоді швидкість для АН також найменша, але період видалення більш тривалий за зразки з пектином, значить волога із мікрокапілярів та осмотично зв'язана вода видаляються довше. Одним із пояснень цьому факту може бути блокова будова полімеру, що затримує вивільнення води. Для пектинів другий період характеризується інтенсивним вологовидаленням і за короткий проміжок часу видаляється суттєва кількість води: Н-пектин втрачає вдвічі менше за L- та LA-пектин (29 мг і 41–55 мг). Це може пояснюватись різною кількістю мікрокапілярної води, яка знаходиться в зразках: L- та LA-пектин мають більшу кількість гідрофільних зв'язків, їх гідрофільність вища за Н-пектин, напевно й частка води, що зв'язана фізико-механічно, буде більшою.

У третьому періоді, коли температура збільшується до 100 °С і вище, швидкість видалення води у всіх зразків набагато зменшується. Але між ними також спостерігається невелика різниця. Найбільш повільно видаляється вода із зразка з Н-пектином, найшвидше – із зразка з АН. За цей період зразки втрачають основну свою кількість води: гелі Н-пектину – 150 мг (або 79 %), L- та LA-пектинів – 143 і 123 мг (або 75 і 65 %) відповідно, АН – 120 мг (або 66 %).

Така поведінка полісахаридів відображується на швидкості втрати води їх комплексами, що показано на рис. 5.

Представлені графічні залежності показують, що сумісне застосування АН і пектину значно змінює характер кривих і, відповідно, швидкість втрати води. Невеликий перший період відображує повільну втрату вільної води зразками і, особливо для зразка з LA-пектином. Цей зразок складається із переважної кількості АН (LA-пектин і АН відповідно 0,3 % і 0,8 %), який у першому періоді (рис. 4) віддавав найповільніше вологу. Тому це наклало свій відбиток на характер кривої у першому періоді.

Також повільно втрачається вода із зразків і в другому періоді. Як свідчать дані табл. 1, за цей період із систем виділяється вдвічі менша кількість води, що свідчить про її міцне утримування полісахаридною сіткою. Відповідно, для її видалення необхідно докласти більших зусиль і збільшити температуру.

Дійсно, найбільша частина втрати маси зразками спостерігається в третьому періоді, в якому відмічено

дещо вищу швидкість для комплексу Н-пектин і АН. Завдяки цьому, із зразка за цей період видаляється більша кількість води – 170 мг порівняно із комплексом LA-пектин і АН та L-пектин і АН – 141 мг та 152 мг відповідно.

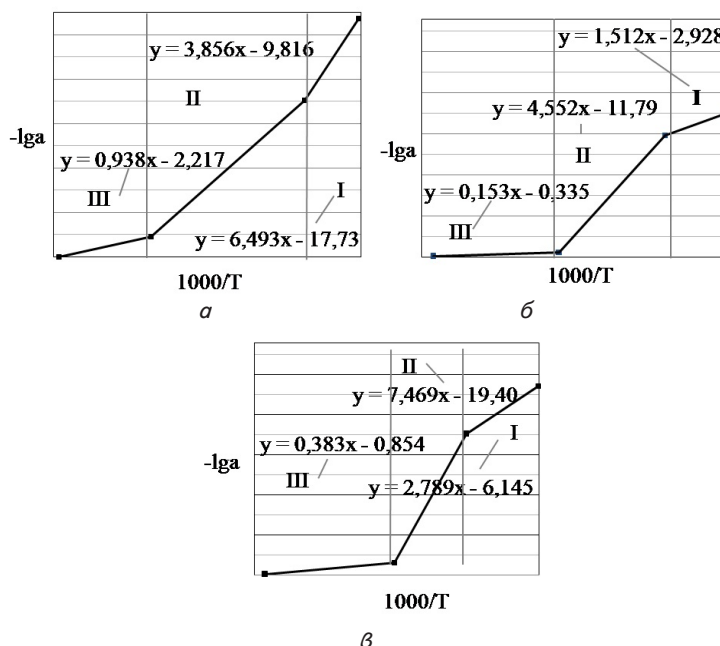


Рис. 5. Графіки кусково-лінійних функцій виділення води з гелів комплексів пектинів і альгінату натрію: а – Н-пектин і АН; б – LA-пектин і АН; в – L-пектин і АН

За допомогою проведеної математичної обробки, можна визначити розподіл вільної та зв'язаної води у різних зразках. А за даними кривої ДТА розраховано умовну енергію активації процесу видалення води (табл. 2).

Таблиця 2

Кількість вільної та зв'язаної води, яка зв'язується з пектином і альгінатом натрію

Склад зразка	Вільна волога, %	Зв'язана волога, %	Умовна енергія активації, кДж/моль
Н-пектин	21	79	1,64
LA-пектин	38	62	1,75
LA-пектин	26	74	1,89
АН	34	66	1,97
Н-пектин і АН	11	89	1,99
LA-пектин і АН	20	80	2,03
LA-пектин і АН	18	82	2,15

Результати таблиці підтверджують, що гелеві системи з комплексами полісахаридів утворюють більш міцну сітку, ніж монокомпонентні системи. Така структура здатна зв'язати більшу кількість води й забезпечити її утримування. Для таких систем показники енергії активації мають вищі значення, тобто для видалення води із зразка необхідно більше докласти енергії. Це є підтвердженням того, що в комплексних системах можуть виникати додаткові зв'язки між макромолекулами альгінату й пектину,

які призводять до зміцнення просторової структури їх гелевої сітки.

## 6. Обговорення результатів дослідження ступеню зв'язування води селективними системами полісахаридів – пектину і альгінату натрію

Представлені експериментальні дані термогравіметричного аналізу гелевих систем полісахаридів – пектинів з різним ступенем метоксилювання та альгінату натрію – дозволив з'ясувати поведінку води в їх решітці. Було встановлено, що найбільшу частку в системах складає адсорбційно зв'язана вода. Її кількість в комплексних гелях на 8–10 % перевищує кількість зв'язаної води в монокомпонентних зразках. Тобто видалення води в таких гелях буде відбуватись повільніше, що позитивно впливатиме на процес синерезису, на поведінку продукції під час зберігання. Це підтверджується характером кусково-лінійних функцій, побудованих за кривою зміни маси (ТГ) дериваторам. Невелика швидкість видалення вологи свідчить про міцне її утримання полісахаридною сіткою. Відповідно, для її видалення необхідно докласти більших зусиль. Розрахунок показника енергії активації доводить, що для видалення зв'язаної води в комплексних гелях потрібно докласти більше зусиль. Це може бути пов'язано із виникненням додаткових зв'язків між макромолекулами альгінату й пектину, а саме додаткових водневих зв'язків між ланцюгами гулурунової й галактурунової кислот макромолекул. Саме цей фактор сприятиме утриманню води в решітці гелю й сповільненню її видалення.

Такі дослідження будуть корисними для застосування в технологічних схемах виробництва кондитерської продукції з драгелоподібною структурою. Зміцнена сітка гелевої системи дозволить зменшити рецептурну кількість цукру білого кристалічного, зменшити роль сахарози як структуроутворюваль-

ного агента. Окрім цього, зменшена активність води слугує несприятливим фактором для розвитку мікроорганізмів, що в умовах зниженої цукромісткості дозволить зберігати якість продукції в межах передбачуваних норм.

Розвиток даного напрямлення знайде широке застосування, оскільки структура спектру кондитерських виробів стабілізується завдяки розвиненим гелеподібним властивостям гідроколоїдів. Це пастило-мармеладні вироби, начинки для борошняних кондитерських виробів та карамелі, корпуси для цукерок тощо.

## 7. Висновки

1. Кількість адсорбційно зв'язаної води в комплексних гелях полісахаридів перевищує аналогічний показник в монокомпонентних гелях як альгінату натрію, так і пектину незалежно від ступеню метоксилювання на 8–10 %. Такі гелі мають міцнішу решітку, здатні утримувати воду в більшому ступеню. У свою чергу, в таких системах менш наявним буде явище гелевого синерезису.

2. В комплексних гелях відбувається зменшення швидкості видалення води та підвищення її енергії активації, що пов'язано з виникненням додаткових зв'язків між макромолекулами гідроколоїдів, а саме додаткових водневих зв'язків між ланцюгами гулурунової й галактурунової кислот альгінату й пектину.

3. Застосування пектиново-альгінатних гелів позитивно відобразиться на стабільності структури складних гелеподібних, піногелеподібних та емульсійно-гелеподібних кондитерських мас при зниженні концентрації цукру в рецептурі. Міцна сітка гелю буде запобігати коалесценції, знизить активність води, і розвиток мікроорганізмів, що закономірно відобразиться на мікробіологічній чистоті продукції протягом строків її зберігання.

## Література

1. Guidance for Industry: A Food Labeling Guide (9. Appendix A: Definitions of Nutrient Content Claims) [Electronic resource]. – Food and Drug Administration, Office of Nutrition, Labeling and Nutrition. – U.S. Department of Health and Human Services, 2013. – Available at: <http://www.fda.gov/Food/GuidanceRegulation/GuidanceDocumentsRegulatoryInformation/LabelingNutrition/ucm2006828.htm>
2. Nestle Policy on Sugars [Electronic resource]. – Corporate Wellness Unit, Nestle Research center. – Nestle Ltd., Vevey, Switzerland, 2014. – 4 p. – Available at: [http://www.nestle.com/asset-library/documents/library/documents/about\\_us/nestle-policy-sugars.pdf](http://www.nestle.com/asset-library/documents/library/documents/about_us/nestle-policy-sugars.pdf)
3. Li, J.-M. The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods [Text] / J.-M. Li, S.-P. Nie // Food Hydrocolloids. – 2016. – Vol. 53. – P. 46–61. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.01.035
4. Дорохович, А. М. Використання гідроколоїдів у кондитерському виробництві [Текст] / А. М. Дорохович, В. І. Оболкіна, О. О. Кохан (Гавва), С. Г. Кияниця // Хлібопекарська і кондитерська промисловість України. – 2005. – № 2. – С. 9–11.
5. Mata, Y. N. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics [Text] / Y. N. Mata, M. L. Blázquez, A. Ballester, F. González, J. A. Muñoz // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 150, Issue 3. – P. 289–301. doi: 10.1016/j.cej.2009.01.001
6. Fuks L. Transition metal complexes with alginate biosorbent [Text] / L. Fuks, D. Filipiuk, M. Majdan // Journal of Molecular Structure. – 2006. – Vol. 792-793. – P. 104–109. doi: 10.1016/j.molstruc.2005.12.053
7. Корзун, В. Заходи з мінімізації дози внутрішнього опромінення населення [Текст] / В. Корзун // Environment and Health. – 2012. – № 2. – С. 23–29.
8. Ulrich-Merzenich, G. New perspectives for synergy research with the “omic”-technologies [Text] / G. Ulrich-Merzenich, D. Panek, H. Zeitler, H. Wagner, H. Vetter // Phytomedicine. – 2009. – Vol. 16, Issue 6-7. – P. 459–508. doi: 10.1016/j.phymed.2009.04.001

9. Lima, A. M. F. Dynamic light scattering and viscosimetry of aqueous solutions of pectin, sodium alginate and their mixtures: effects of added salt, concentration, counterions, temperature and chelating agent [Text] / A. M. F. Lima, V. Soldi, R. Borsali // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2008. – Vol. 20, Issue 9. – P. 1705–1714. doi: 10.1590/s0103-50532009000900020
10. Gohil, R. M. Synergistic blends of natural polymers, pectin and sodium alginate [Text] / R. M. Gohil // Journal of Applied Polymer Science. – 2011. – Vol. 120, Issue 4. – P. 2324–2336. doi: 10.1002/app.33422
11. Walkenström, P. Microstructure and rheological behaviour of alginate/pectin mixed gels [Text] / P. Walkenström, S. Kidman, A.-M. Hermansson, P. B. Rasmussen, L. Hoegh // Food Hydrocolloids. – 2003. – Vol. 17, Issue 5. – P. 593–603. doi: 10.1016/s0268-005x(02)00119-4
12. Madziva, H. Evaluation of alginate–pectin capsules in Cheddar cheese as a food carrier for the delivery of folic acid [Text] / H. Madziva, K. Kailasapathy, M. Phillips // LWT – Food Science and Technology. – 2006. – Vol. 39, Issue 20. – P. 146–151. doi: 10.1016/j.lwt.2004.12.015
13. Young, N. W. G. A polyuronan blend giving novel synergistic effects and bake-stable functionality to high soluble solids fruit fillings [Text] / N. W. G. Young, G. Kappel, T. Bladt // Food Hydrocolloids. – 2003. – Vol. 17, Issue 4. – P. 407–418. doi: 10.1016/s0268-005x(03)00032-8
14. Пестина, А. А. Перспективи використання систем на основі альгінату натрію та пектину в технології харчових продуктів [Текст] / А. А. Пестина // Матеріали V Міжнародної конференції «Низькотемпературні та харчові технології у XXI столітті», СПбГУНІПТ, 2011. – С. 255–257.
15. Пивоваров, Є. П. Вивчення процесу гелеутворення в оболонках капсульованих продуктів з позиції квантово-хімічного моделювання [Текст] / Є. П. Пивоваров, Н. В. Кондратюк // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – 2014. – № 17 (1060). – С. 169–175.
16. Silva, M. Alginate and pectin composite films crosslinked with  $\text{Ca}^{2+}$  ions: Effect of the plasticizer concentration [Text] / M. Silva, A. Cristiane, K. Bierhalz, T. G. Kieckbusch // Carbohydrate Polymers. – 2009. – Vol. 77, Issue 4. – P. 736–742. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.02.014
17. Никитчина, Т. Зміна розчинності пектинових речовин за ферментативного гідролізу пектинметилестерази картопляної м'язги [Текст]: зб. ст. Міжн. наук.-прак. конф. / Т. Никитчина // Наука і освіта: проблеми та перспективи. – 2014. – Ч. 1. – С. 211–214.
18. Мухамеджанова, М. Ю. Процеси гелеутворення та реологічні властивості помірно-концентрованих водних розчинів цитрусового пектину в присутності іонів полівалентних металів [Текст] / М. Ю. Мухамеджанова, А. В. Філатова, Д. Джурабаєв, А. С. Тураєв // Химия растительного сырья. – 2012. – № 1. – С. 51–60.
19. Камбулова, Ю. В. Дослідження реологічних властивостей розчинів пектинів, альгінату натрію та їх комплексів [Текст] / Ю. В. Камбулова, І. О. Соколовська // Харчова наука і технологія. – 2014. – № 1(26). – С. 68–73.
20. Камбулова, Ю. В. Вивчення впливу комплексів структуроутворювачів на процес піноутворення яєчного білка [Текст] / Ю. В. Камбулова, І. О. Соколовська // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2013. – В. 50. – С. 113–116.
21. Перцевий, Ф. В. Дослідження процесу плавлення сирної пасти за допомогою дериватографа Q-1000 [Текст]: зб. наук. пр. / Ф. В. Перцевий, П. В. Гурський, А. Л. Фощан, Л. О. Чуйко // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства та торгівлі. – 2005. – Вип. 2. – С. 35–41.
22. Пивоваров, О. А. Дериватографічні дослідження тіста, приготованого з використанням плазмохімічно активованих водних розчинів [Текст] / О. А. Пивоваров, С. Ю. Миколенко // Харчова наука і технологія. – 2011. – № 3 (16). – С. 69–72.
23. Пименова, Л. Н. Термография. Методические указания по лабораторной работе по дисциплине «Физико-химические методы исследования» [Текст] / Л. Н. Пименова. – Томск, 2005. – 19 с.
24. Clark, A. H. Structural and mechanical properties of biopolymer gels [Text] / A. H. Clark, S. B. Ross-Murphy // Advances in Polymer Science. – 1987. – Vol. 83. – P. 57–192. doi: 10.1007/bfb0023332
25. De Gennes, P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics [Text] / P. G. De Gennes. – Ithaca, New York : Cornell University press, 1979. – 319 p.