

В.В. Манк, д-р хім.наук

А.М. Дорохович, д-р техн. наук

В.І. Оболкіна, канд. техн. наук

О.О. Гавва, асп.

СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІСАХАРИДІВ

Вивчені особливості адсорбції води харчовими полісахаридами. Показано, що поглинання води лабільними гідрофільними матеріалами-рослинними камедями – камеддю рожкового дерева, камеддю тара, камеддю гуара, бактеріальним полісахаридом – ксантаном, модифікованими крохмалями – Selectamyl XK, Farinex WM 55, відбувається послідовно з їх набуханням в декілька стадій, кожен з яких можна описати відомими рівняннями адсорбції. Отриманні дані дозволяють прогнозувати поведінку полісахаридів в харчових системах.

При виробництві різних груп кондитерських виробів в якості основних чи додаткових структуроутворювачів знайшли широке застосування гідроколоїди: агар, агароїд, пектини, каррагенани, желатин, модифіковані крохмалі, рослинні та мікробні камеді, до основних функціональних властивостей яких відносять їх здатність до драглеутворення, загущення та підвищення в'язкості [3,4]. Інтерес до даної групи харчових добавок постійно зростає в зв'язку з можливістю одержання як нових структур кондитерських мас, так і збереження текстури готових виробів у процесі зберігання.

Напівфабрикати для кондитерських виробів в основному представляють складні водополімерні суміші, і характер взаємодії компонентів визначається їх індивідуальними гідратаційними властивостями.

З метою визначення гідрофільних властивостей деяких полісахаридів, в даній роботі було проведено дослідження адсорбційних характеристик рослинних

галактомананів виробництва компанії AG "Unipektin" (VIDOGUM L150, VIDOGUM SP150, VIDOGUM G120/1501), ксантанової камеді фірми "Jungbunzlauer", модифікованих крохмалів Selectamyl XK, Farinex WM55 фірми "AVEBE", які використовуються при виробництві кондитерських виробів.

Гідратаційна здатність полісахаридів залежить від хімічного складу, молекулярної маси, взаємного просторового розташування окремих ланцюгів. Так, рослинні камеді містять 4-7% протеїнів, 70-80% полісахаридів, які в основному складаються з манози і галактози. Основний ланцюг утворюють залишки β -D-манози, що зв'язані 1,4-глікозидним зв'язком, а бокові ланцюги складаються з α -D-галактози і з'єднані з головним ланцюгом за допомогою зв'язку 1,6. Галактоманани відрізняються між собою співвідношенням галактози і манози. Наприклад, камедь VIDOGUM G120/1501 (Гуар) містить полісахарид гуарана-75%, що складається з манози і галактози в бокових відгалуженнях ланцюга в співвідношенні манози до галактози 2:1. Камедь VIDOGUM SP150 (Тара) містить полісахарид тара галактоманан-75%, що складається з моносахаридів манози і галактози в співвідношенні 3:1.

Камедь VIDOGUM L 150 (рожеквого дерева) містить полісахарид карубін-75%, що складається з манози і галактози в співвідношенні 4:1.

Ксантан є мікробним гетерополісахаридом з молекулярною масою від одного до декількох мільйонів. Молекули його складаються з трьох типів моносахаридів: β -D-глюкози, α -D-манози, α -D-глюкуронової кислоти в співвідношенні 2:2:1. Молекули β -D-глюкози з'єднуються 1,4-глікозидним зв'язком, утворюючи основний ланцюг, де кожен другий глюкозний залишок містить коротке бічне відгалуження з трьох моносахаридних одиниць, у якого залишок глюкуронової кислоти розташовується між двома залишками α -D-манози. Кінцевий залишок манози може містити піруватну групу, а маноза, що приєднується до основного ланцюга- ацетатну групу при шостому вуглеводному атомі. Завдяки наявності регулярних бічних ланцюгів з кислотними групуваннями відбувається взаємне відштовхування окремих молекул, що зумовлює високу гідратаційну здатність камеді[3,4].

У групу модифікованих крохмалів об'єднані продукти фракціонування, деструкції і різних модифікацій нативних рослинних крохмалів, що представляють собою переважно суміш двох фракцій гомоглюканів (полімерів глюкози) лінійної та розгалуженої будови – амілози й амілопектину.

У дослідженнях використовували два види модифікованого крохмалю: гідроксипропіловий фосфатидний ди-крахмал картоплі (Selectamyl ХК) і ацетильований ди-крахмал адипат воскової кукурудзи (Farinex WM55). Обидва крохмалі відносяться до стабілізаційних і являють собою продукти їх хімічної модифікації багатofункціональними реагентами з утворенням по гідроксильним групам похідних з простим чи складним ефірним зв'язком. Такі похідні, незважаючи на невисокий ступінь заміщення гідроксильних груп (0,002-0,2), відрізняються від нативних крохмалів значно меншою схильністю до міжмолекулярних асоціацій, за що й одержали назву стабілізаційних. Введення в молекулу крохмалю вуглеводних (алкенільних) фрагментів супроводжується виникненням розділених між собою гідрофобних ділянок. Внаслідок цього такі молекули стають поверхнево-активними і набувають здатності утворювати, а також стабілізувати (завдяки полімерній будівлі) різні дисперсні системи, концентруючись на межі розділу фаз [3,4].

Одним з методів, що дозволяє вивчати гідрофільність речовин та їх термодинамічні параметри, є аналіз ізотерм сорбції води. При складанні рецептурних композицій сумішей, до складу яких входять речовини, що змінюють консистенцію продукту, необхідно мати уявлення про адсорбційну поведінку кожного компоненту, щоб прогнозувати перерозподілення води між різними інгредієнтами. Сорбційні характеристики гідроколоїдів визначали на сорбційно-вакуумній установці Мак-Бена, де на попередньо зневоднених зразках гідроколоїдів при температурі 20°C та тиску від 0 до 18 мм рт.ст. здійснювали сорбцію водяної пари до досягнення гігроскопічної вологості. Після цього проводили десорбцію в рівноважних умовах.

Ізотерми адсорбції-десорбції води різними гідроколоїдами наведені на рис. 1 в координатах кількість адсорбованої води – її активність, яка безпосередньо зв'язана з відносним рівноважним тиском парів $a_w = P/P_s$ [1]. Можна бачити, що отримані

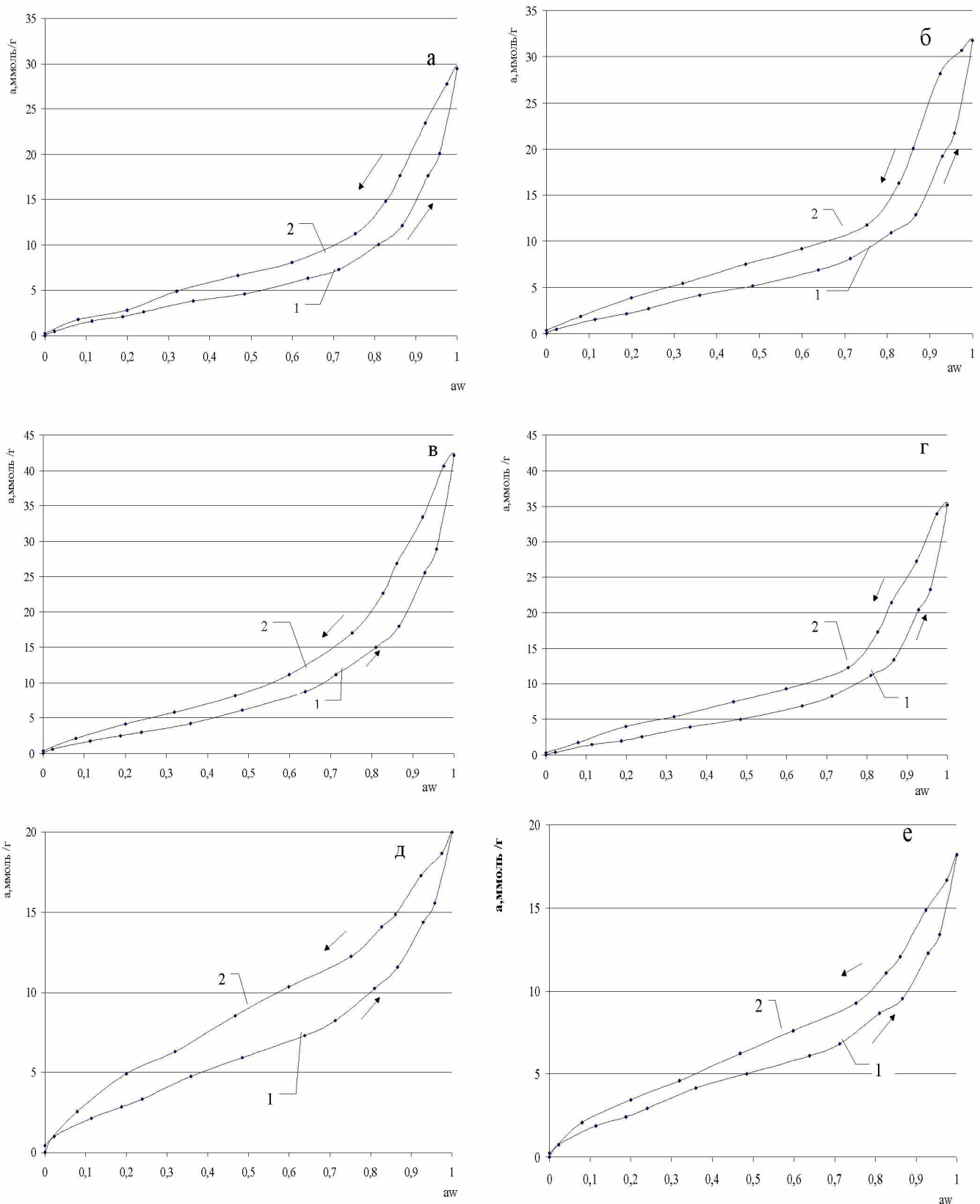


Рис. 1. Криві адсорбції-десорбції гідроколоїдів : 1-крива адсорбції, 2-крива десорбції: а- камедь Гуара, б- камедь рожкового дерева, в- камедь Тара, г-ксантан, д- модифікований крохмал Selectamyl ХК; е- модифікований крохмал Farinex WM55

ізотерми адсорбції-десорбції води мають S-подібний характер і нагадують ізотерми полімолекулярної адсорбції з досить розвинутим гістерезисом. Такі ізотерми є характерними для тонкопористих адсорбентів з жорсткою пористою структурою. Проте, у випадку адсорбції води гідроколоїдами пориста структура є лабільною, тобто вона змінюється у процесі набухання полісахаридів. Тому теорії полімолекулярної адсорбції, що використовуються для пояснення процесів адсорбції тонкопористими жорсткими адсорбентами (БЕТ, Дерягіна-Радзенкевича та ін.) у випадку гідроколоїдів не можуть бути використані.

При детальному аналізі форми ізотерм адсорбції, наведених на рис.1, можна визначити хвилеподібний характер кривих адсорбції в інтервалі активностей $a_w = 0,0:0,7$. Такий складний характер кривих можна уявити собі як поступовий розвиток ленгмюровських ізотерм адсорбції, що відповідають утворенню першої та другої гідратних оболонок навколо активних поверхневих центрів гідроколоїдів[2]. Таким чином ізотерму адсорбції можна уявно поділити на три зони, в яких механізм адсорбції і кількість адсорбованої води буде залежати від будови гідроколоїдів.

Перша ленгмюровська ізотерма (зона 1) відповідає гідратації найбільш активних адсорбційних центрів, до яких можна віднести етильні та карбоксильні гідрофільні групи $-CH_2OH$, $-COOH$. Взаємодія молекул води з цими групами буде приводити до проникнення води в щілини між окремими ланцюгами полісахаридів та їх часткового розширення. Внаслідок цього з'являється можливість проникнення молекул води до інших активних центрів гідроколоїдів, наприклад, гідроксильних груп глюкозних кілець.

Таким чином, при утворенні мономолекулярного шару (зона I) вода зв'язується з гідрофільними групами гідроколоїдів за рахунок водневих зв'язків та полярних вода-іон і вода-диполь взаємодій. Ця найбільш міцно зв'язана вода характеризується фізико-хімічними властивостями, що відрізняються від властивостей об'ємної води. Вона має відмінну темпосімність, густину, в'язкість, теплопровідність, розчинювальну здатність, знижену температуру

замерзання та ін[2,3,5]. Мономолекулярна адсорбція відбувається за рахунок як поверхневої так і активованої дифузії.

Для підтвердження запропонованої моделі адсорбції води гідроколоїдами перша ділянка кривої адсорбції представлена в лінійних координатах $a_w/a=f(a_w)$

ленгмюровського рівняння

$$a=a_m \cdot B \cdot a_w / (1+B \cdot a_w) \quad (1)$$

a - кількість речовини, що адсорбувалася при певній активності води;

a_m - кількість адсорбованої речовини, що необхідна для покриття поверхні щільним мономолекулярним шаром;

B - константа, що характеризує енергію взаємодії адсорбату й адсорбенту (енергію адсорбції);

a_w -активність води, яка безпосередньо зв'язана з відносним рівноважним тиском парів води. $a_w= P/P_s$.

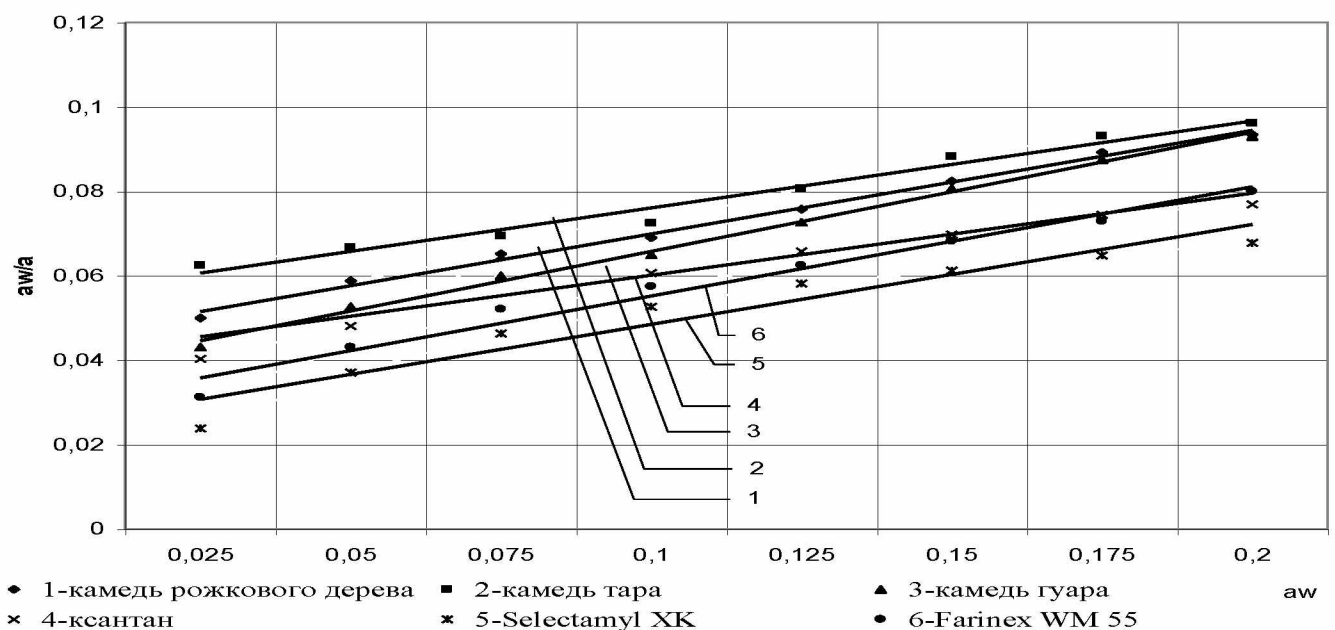


Рис. 2. Залежність приведеної величини адсорбції води гідроколоїдами від активності води.

З рис.2 бачимо, що експериментальні точки добре налаштовуються на прямі лінії для всіх зразків гідроколоїдів.

Значення ємності мономолекулярного шару (a_m) знаходили для досліджуваних зразків гідроколоїдів за котангенсом кута нахилу прямої до осі абсцис, $a_m = \text{ctg}\alpha$. В таблиці 1 представлені результати обробки експериментальних даних для кожного з гідроколоїдів.

Кількість води, адсорбованої в моношарі, складає 10-20% від загальної кількості вологи, що адсорбувалася (при $a_w = 1,00$). Найбільшою гідратаційною здатністю в першій зоні володіють ксантан, камедь рожкового дерева, камедь тара та модифікований крахмал Selectamyl XK, що пояснюється наявністю у поверхневому шарі цих гідроколоїдів більшої кількості активних центрів, ніж у камеді гуара та модифікованого крахмала Fatinex WM 55.

Різна гідратаційна здатність галактомананів скоріш за все, пояснюється різним співвідношенням бічних ланцюгів галактози відносно манози, оскільки величина адсорбції залежить від взаємодії між молекулами адсорбента. Найбільш сильно виявляється ця взаємодія у камеді гуару (співвідношення манози до галактози 2:1) і мономолекулярний шар складає 3,6 ммоль/г. Зменшення цієї взаємодії спостерігається в камеді тари (співвідношення манози і галактози 3:1), $a_m = 3,8$ ммоль/г, а потім у камеді ріжкового дерева (співвідношення манози до галактози 4:1), $a_m = 4,0$ ммоль/г. У камеді ксантану велика гідратаційна здатність пов'язана як із присутністю гідрофільних груп, так і завдяки наявності регулярних бічних ланцюгів з кислотними групуваннями, за рахунок чого відбувається взаємне відштовхування окремих ланцюгів молекул. Тому для цього гідроколоїду ємність моношару найбільша $a_m = 4,6$ ммоль/г.

Оціночні розрахунки показують, що для наведених значень ємності моношару відносна кількість молекул води до моносахаридного ланцюга гідроколоїду (молекулярна маса ~ 180) становить 0,6-0,8. Тобто кожна молекула води на першій стадії адсорбції утворює водневі зв'язки з найбільш активними гідроксильними вузлами сусідніх ланцюгів полімерів.

Можна припустити, що на початку адсорбції водяної пари на зразках гідроколоїдів з попередньо видаленою вологою заповнюється найбільш активна

поверхня дрібних пор до певної вологості. Максимальне заповнення цих пор приводить до виникнення в них великого осмотичного тиску, внаслідок чого відбувається їх розширення і утворення нових пористих просторів, які почнуть заповнюватися водою у процесі подальшої адсорбції.

Наступна стадія гідратації полімерів (II зона), аналогічна другій ленгмюровській адсорбції, що проявляється у появі невеликого підйому кривої адсорбції в інтервалі активностей $a_w=0,2-0,65$. Проте представити експериментальні результати у вигляді ленгмюровської ізотерми адсорбції виявилось неможливим, оскільки паралельно з адсорбцією в цій зоні відбувається розширення пористої структури. На практиці для описування явищ адсорбції в таких складних гетерогенних та мобільних системах більш доцільно використовувати емпіричне рівняння Фрейндліха, яке добре справджується для середніх вологостей [1]

$$a=K \cdot (a_w)^{1/n} \quad (2)$$

$1/n$ -стала, яка характеризує інтенсивність адсорбції.

При обробці експериментальних адсорбційних даних це рівняння частіше використовується у лагорифмічному вигляді

$$\lg a = \lg b + 1/n \cdot \lg a_w \quad (3)$$

Тут більш чітко спостерігається розділення кривих адсорбції на 3 зони, причому в кожній зоні експериментальні результати досить точно описуються прямими лініями. Як відомо[1], емпіричне рівняння Фрейндліха найбільш достовірно описує середню зону адсорбції, тобто другу зону. Розрахунок першого моношару за рівнянням Фрейндліха дає значення на 0,02-0,03 менше, ніж за рівнянням Ленгмюра. Кількість зв'язаної води у другій зоні теж залежить від природи гідроколоїду та знаходиться в межах від 1,7 до 7 ммоль/г, що відповідає утворенню гідратної оболонки навколо 5-6 молекул полісахариду.

На рис.3. наведено графічне зображення рівняння Фрейндліха.

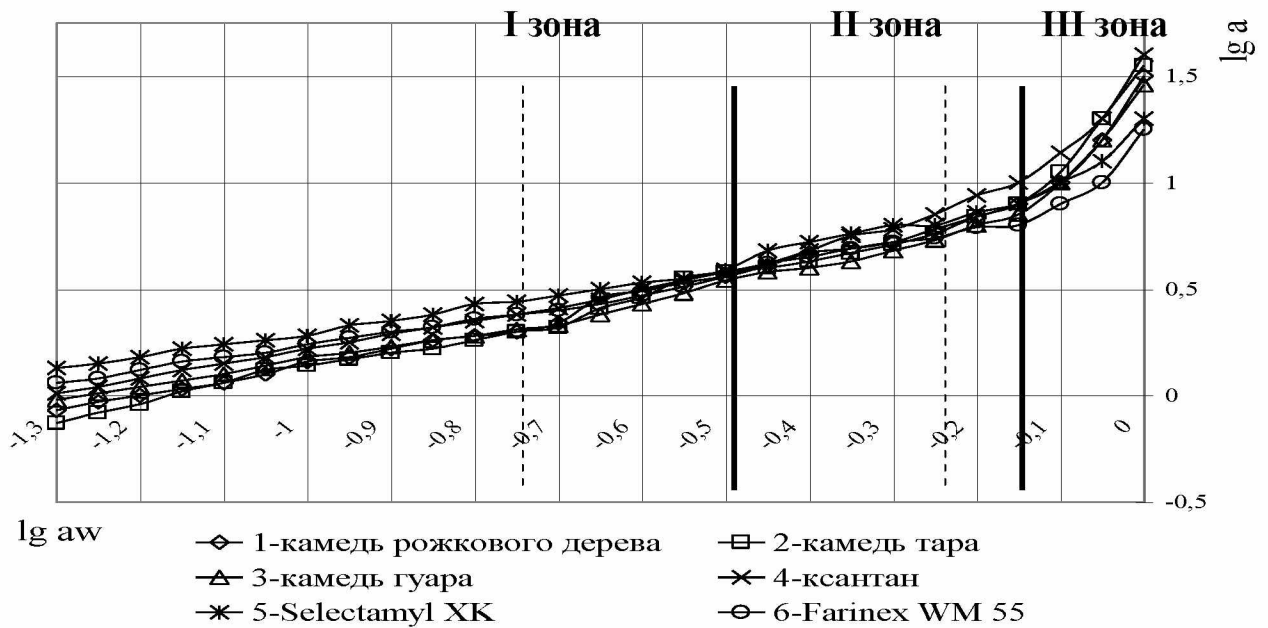


Рис. 3. Ізотерми Фрейндрліха

Таким чином, ізотерму адсорбції води харчовими біополімерами слід розглядати як складену із окремих моношарових ізотерм, що характерно для дискретного ступеневого набухання дисперсії. Це дозволяє проводити кількісний аналіз параметрів процесу адсорбції на кожній стадії.

В III зоні відбувається процес дифузії вологи в капілярно-пористу структуру гідроколоїдів, яка супроводжується процесом набухання і гелеутворення і ця зона відповідає воді найбільш мобільній і найменш зв'язаній. У гелях вона є фізично зв'язаною. Кількість води адсорбованої в третій зоні складає 69-81% від загальної кількості вологи (при $a_w=1,00$). Найбільшою здатністю адсорбувати вологу володіє ксантан $a_s=42,13$ ммоль/г та камедь тара $a_s=35,21$ ммоль/г, найменшою модифіковані крохмалі Selectamyl XK $a_s=20,0$ ммоль/г, Farinex WM 55 $a_s=18,18$ ммоль/г.

В таблиці 1 приведені співвідношення менш зв'язаної і міцнозв'язаної вологи в досліджуваних зразках гідроколоїдів. Менш зв'язана вода має ентальпію пароутворення практично таку ж, як чиста вода, вона замерзає і є розчинником.

Кількість адсорбованої вологи різними гідроколоїдами

Назва гідроколоїду	Кількість адсорбованої вологи, ммоль/г					
	I зона, a _m	II зона, a _p	I зона и II зона, зв'язана волога	III зона, Менш зв'язана волога	Загальна кількість адсорбован ої вологи	Залишкова волога після десорбції, азал.
Камедь рожкового дерева	4,0	2,54	6,5	25,28	31,78	0,3
Камедь тара	3,8	2,7	6,5	28,71	35,21	0,3
Камедь гуара	3,6	2,5	5,8	23,65	29,45	0,3
Ксантан	4,6	7,0	11,2	30,93	42,13	0,4
Selectamyl ХК	3,8	2,2	6,2	13,8	20,0	0,42
Farinex WM 55	3,6	1,7	5,2	12,98	18,18	0,24

З даних, наведених в таблиці, можна зробити висновок про здатність гідроколоїдів зв'язувати вологу. Найбільша кількість міцнозв'язаної вологи характерна для ксантану, йому значно поступаються рослинні камеді та модифіковані крахмалі.

Порівняльний аналіз отриманих ізотерм (рис.1) свідчить про те, що ізотерми десорбції (сушіння) у всіх зразків розмішувалися вище ізотерм сорбції (зволоження). При цьому петля гістерезису охоплює весь інтервал значень a_w (від 0 до 0,9). Характер гістерезисної петлі свідчить про те, що в досліджуваних об'єктах поряд із процесом типової адсорбції і капілярної конденсації, відбувається набухання та гелеутворення в процесі поглинання вологи. Петля гістерезиса охоплює весь інтервал рівноважних тисків пари. Це вказує на те, що процес зневоднення цілком незворотній. Після процесу десорбції у всіх зразках залишається від 0,3-0,4ммоль/г вологи (0,8-2,1%). Дані можуть свідчити про те, що деяка частина адсорбованої вологи зв'язується зі зразком дуже сильними зв'язками, імовірно всього хімічними.

Ця волога не віддається при зазначених умовах десорбції. На рис.4 представлена діаграма залишкової кількості води в процесі десорбції в порівнянні з процесом адсорбції для кожного значення a_w : a_1, a_2 - кількість утримуваної води в процесі сорбції і десорбції, $a_2 - a_1$ -залишкова кількість води.

Із діаграми бачимо, що найбільша кількість залишкової води міститься у камеді ксантана та модифікованого крахмалу Selectamyl XK. У камеді тара, камеді гуара та рожкового дерева вміст залишкової води в 1,3 рази менше, а найменша кількість залишкової води у модифікованого крахмала Farinex WM 55.(табл.1).

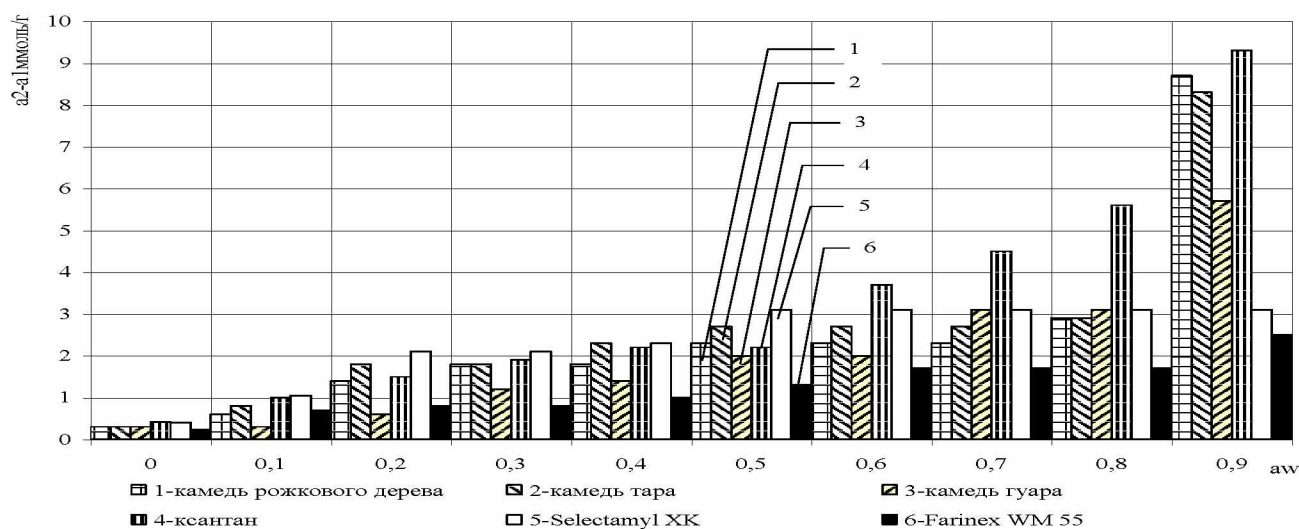


Рис.4. Діаграма залишкової кількості води при десорбції

З термодинамічної точки зору адсорбція є самовільним процесом вирівнювання хімічних потенціалів речовин у загальному об'ємі системи і міжфазовому поверхневому шарі. Процес перерозподілу хімічних потенціалів речовини, що розподіляється, в адсорбційному шарі μ^- і об'ємній фазі μ , відбувається до їхнього вирівнювання $\mu^- = \mu$.

Диференціальна робота адсорбції чи адсорбційний потенціал можна визначити, використовуючи наступну термодинамічну формулу:

$$E = - \Delta\mu = -RT \ln a_w \quad (3)$$

$$\Delta\mu = \mu_0 - \mu$$

μ_0 -стандартний хімічний потенціал, який відповідає фазовому переходу води з пари в рідку фазу;

$\Delta\mu$ - надлишковий хімічний потенціал, що характеризує роботу проти адсорбційних сил.

Кожній точці ізотерми адсорбції відповідають визначені значення a і a_w , що дозволяють одержати значення $V=a \cdot Vm$, де Vm -мольний об'єм адсорбату в рідкому стані (для води $Vm=0,018 \text{ см}^3/\text{г}$) і E , тобто знайти залежність адсорбційного потенціалу від об'єму адсорбату на адсорбенті-потенційну криву адсорбції.

На мал.5 представлені потенційні характеристичні криві адсорбції для досліджуваних зразків гідроколоїдів, по яких можна визначити характеристичну енергію адсорбції для моношару, полішару. При формуванні моношару енергія зв'язування молекул води, що адсорбуються, найбільша; при формуванні полішару, енергія зв'язування зменшується, а при капілярній конденсації відбувається різке зменшення енергії зв'язування адсорбату.

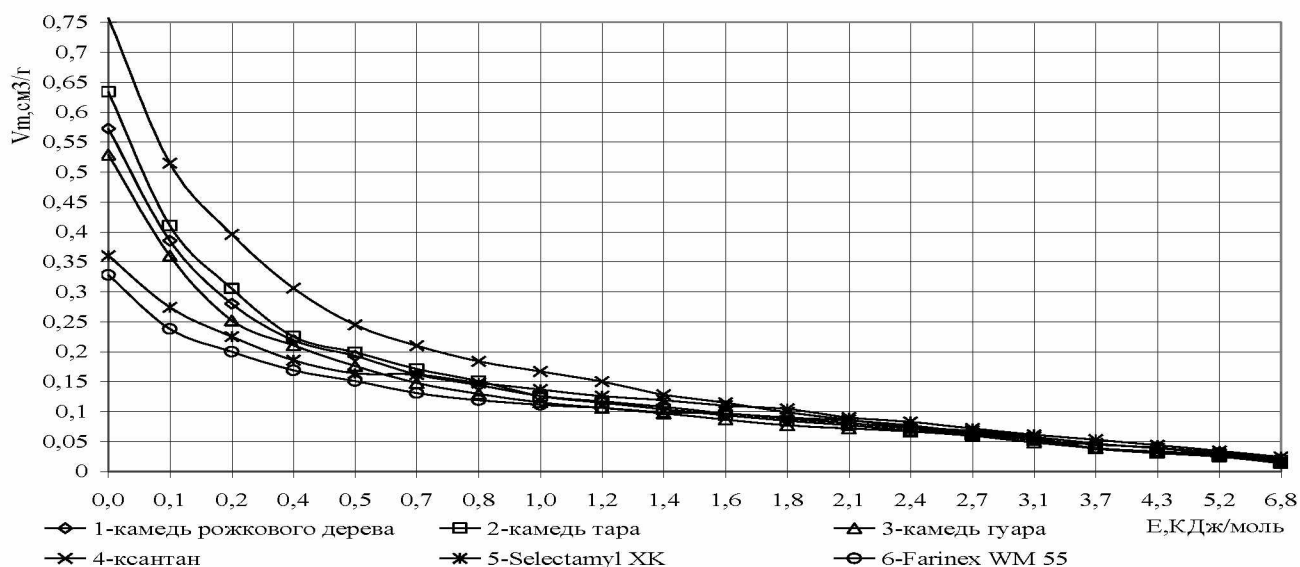


Рис.5.Потенційні характеристичні криві адсорбції

Для камедей характеристична енергія моношару складає 2,3КДж/моль, а для модифікованих крохмалів 2,8КДж/моль; характеристична енергія полішару

для рослинних камедей - 0,9КДж/моль, для ксантана - 0,75КДж/моль, для модифікованих крохмалів-1,6КДж/моль.

Висновок. Дослідженні сорбційні властивості полісахаридів, шляхом аналізу їх ізотерм сорбції-десорбції. Дані, отримані в результаті проведених досліджень, дозволяють прогнозувати поведження гідроколоїдів при складанні композицій для різних кондитерських виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *А.Адамсон* Физическая химия поверхностей.-М.: Мир, 1979, 568с.
2. *В.В. Манк* Адсорбція води харчовими вуглеводами //Збірник наукових праць Хімічні науки Національний педагогічний університет імені М.П.Драгоманова К-1999р. с.12-19.
3. Колоїдна хімія: Підр. *Л.С.Воловик, Є.І.Ковалевська, В.В.Манк та ін.* ред.*В.В. Манка.*-К.,1999.-238с.
4. *Кочеткова А.А.* Пищевые гидроколлоиды: теоретические заметки.//Пищевые ингредиенты №1,2000.-с.10-11.
5. *Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н.* Пищевые добавки.- М.:Колос, Колос-Пресс.2002.-256с.