

УДК 664.114

STUDY OF GELATION OF BINARY COMPOSITIONS "GELATIN - GUM ARABIC" FOR AGGREGATION-STABLE STRUCTURES AERATED CANDY MASS

V.Obolkina, T. Kalinovskaya
National University of Food Technologies

Key words:

*Hydrocolloids gelatin
Gum arabic coacervation
Charged*

Article history:

Received 15.12.2013
Received in revised form
27.12.2013
Accepted 07.01.2014

Corresponding author:

V.Obolkina
E-mail:
npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The article considers the physico-chemical, structural, mechanical and technological properties of binary compositions «gelatin — gum arabic», the mechanism of formation of mixed gels, conditions and complex and double-complex coacervation. The possibility of stabilization of the structural properties of aerated candy mass, through the creation of aggregation-resistant layers of the dispersion medium with complex mixtures of gelatin — gum arabic are confirmed.

ВИВЧЕННЯ УМОВ ДРАГЛЕУТВОРЕННЯ БІНАРНИХ КОМПОЗИЦІЙ «ЖЕЛАТИН – ГУМІАРАБІК» ДЛЯ ОТРИМАННЯ АГРЕГАТИВНО-СТІЙКИХ СТРУКТУР ЗБИВНИХ ЦУКЕРКОВИХ МАС

В.І.Оболкіна, Т.В. Каліновська
Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто фізико-хімічні, структурно-механічні й технологічні властивості бінарних композицій «желатин — гуміарабік», механізм утворення змішаних гелів, умови комплексної та двокомплексної коацервації. Підтверджено можливість стабілізації структурних властивостей збивних цукеркових мас завдяки створенню агрегативно-стійких прошарків дисперсійного середовища за допомогою комплексних сумішей желатин — гуміарабік.

Ключові слова: *гідроколоїди, желатин, гуміарабік, коацервація, заряд.*

В основі кожного технологічного процесу кондитерської галузі визначальним є спосіб і механіка формування кондитерських мас, що надалі визначає якість виробів, продуктивність і рівень механізації при їх виробництві.

У відомих дослідженнях з формування цукеркових мас методом екструзії в основному розглянуто вплив параметрів формування на коагуляційні структури з великим вмістом жиру. Але сучасні тенденції здорового харчування

вимагають створення низькокалорійних кондитерських виробів, що потребує пошуку нових рішень при створенні нового асортименту цукерок зі зниженим вмістом жиру та з новими структурними властивостями.

Викликає інтерес формування виробів піноподібної структури, особливістю яких є неможливість їх зберігання до формування та руйнування піни під механічним впливом. Зважаючи на це, наукові основи процесів структуроутворення цукеркових мас повинні враховувати основні закономірності створення агрегативно стійких дисперсних систем із тиксотропними і структурно-механічними властивостями відповідно до вимог формуючого обладнання.

Питання удосконалення технології й розробки рецептур кондитерських виробів драгле- і піноподібної структури вивчали такі вітчизняні і зарубіжні вчені: А.М.Дорохович, К.Г. Іоргачова, В.І. Оболкіна, Ф.В. Перцевой, О.В.Самохвалова, О.М Шаніна, А.В.Зубченко, Г.О.Магомедов, Т.А.Леонтьєва та інші.

Для того, щоб надати кондитерським виробам необхідну структуру, використовуються комбінації різних гідроколоїдів, (як білків, так і полісахаридів). Більшість таких комбінацій здатна змінювати в'язкість й утворювати мережеву структуру. Утворення мереж і фазові властивості змішаних біополімерних систем впливають на реологію, тому необхідно вивчення механізмів їх утворення. Змішані біополімерні системи (желатин — полісахарид) заслуговують на більш глибоке вивчення, тому що синергетичні ефекти, які вони проявляють, можуть виражатися в інших властивостях, цікавих для створення нових структур кондитерських виробів.

Метою статті є висвітлення результатів досліджень з визначення фізико-хімічних, структурно-механічних і технологічних властивостей бінарних композицій «желатин — гуміарабік», умов комплексної та двокомплексної коацервації при утворенні змішаних гелів для отримання агрегативно стійких прошарків дисперсійного середовища при стабілізації структурних властивостей збивних цукеркових мас.

Як об'єкт досліджень використовували желатин «TROBAS GELATIN BV» (Нідерланди) типу А з міцністю драглю 220 Bloom і гуміарабік INSTANT-GUM AB «Colloides Naturels International (Франція).

Желатин належить до природних поліелектролітів, макромолекули яких у водних розчинах мають специфічні електричні, конформаційні й гідродинамічні властивості. За хімічної будовою желатин являє собою білок, побудований з 18 різних α — амінокислот, з'єднаних у певній послідовності. Основний ланцюг утворюють α -аміно- і карбоксильні групи, з'єднані амідним зв'язком. Бічні ланцюги можуть містити основні аміногрупи, гуанідинові залишки або карбоксильні групи [1, 2].

Гуміарабік також належить до поліелектролітів (полікислот) біологічного походження. Він являє собою полісахарид, що містить у ланцюзі близько 24 % залишків L-арабінози, 13 % L-рамнози, 44 % D-галактози і 4,5 % D-глюкуронової кислоти. Оскільки даний полісахарид не містить основних груп, його молекула несе негативний заряд за рахунок вільних гідроксильних груп D-глюкуронової кислоти [3].

Знання про механізми та фазові властивості гідроколоїдів при розробці харчових продуктів необхідні для розуміння їхньої поведінки й планування

наукових експериментів. Кожна гелева система характеризується специфічними залежностями, які вивчені ще недостатньо. При розгляді змішаних гелів ситуація ще більш ускладнюється, тому що внаслідок термодинамічної несумісності двох полімерів може відбуватися розділення фаз.

У 1902 р. дослідники з'ясували, що додавання нейтральних солей у розчин желатину при 30 °С призводить до його поділу на дві фази. У 1929 р. Бугенберг-де-Йонг і Х. Крюйт запропонували назвати це явище коацервацією (від лат. *aservi* — скупчення, *co* — разом). Якщо у стабілізації структури колоїда важливу роль відіграють сольові зв'язки між фіксованими аніонами і фіксованими катіонами колоїду, коацерват називається комплексним. Комплексна коацервація — це утворення змішаних дисперсій біополімерів з поділом системи на два рівноважних рідких шари з чіткою поверхнею розділу між ними, в яких одна з фаз збіднена полімерами, тоді як інша — збагачена ними.

Утворення цих комплексів обумовлене властивостями окремих поліелектролітів (конформацією, щільністю електричного заряду, розташуванням іонізованої ділянки) та їх фізико-хімічним оточенням (видом розчинника, концентрацією солі, рН, температурою) [4]. Утворення поліелектролітних комплексів найчастіше відбувається завдяки кулонівській силі притягання між полімерами та наявністю протилежних, які збільшують ентропію системи у міру об'єднання (асоціації) полімерів [5]. У воді молекули поліелектролітів існують у вигляді частково згорнутого статичного клубка. У кислотній області рН карбоксили полікислот залишаються практично неіонізованими, однак у нейтральній або лужній області рН з'являється безліч однойменно заряджених груп (карбоксилатних іонів COO^-) і виникає електростатичне відштовхування, що призводить до розгортання макромолекулярних клубків. Поліоснови, навпаки, залишаються неіонізованими в лужному середовищі і набувають позитивного заряду в кислому. Так, при значенні рН, характерному для нейтрального середовища, карбоксильні групи гуміарабіку іонізуються у воді з утворенням карбоксилат — іонів і передають макромолекулі негативний заряд, тоді як аміногрупи желатину приєднують протон молекули води і утворюють позитивно заряджені групи NH_3^+ . В основі двокомплексної коацервації лежить взаємодія двох протилежно заряджених сполук (поліамфоліт желатин з полікислотою гуміарабіком в зоні рН, обмеженою ізоелектричною точкою (pI) даних речовин).

Для визначення ізоелектричної точки желатину використовували метод капілярної віскозиметрії. За допомогою капілярного віскозиметра Освальда визначали в'язкість розчинів желатину з масовою часткою сухих речовин 1% за різних значень рН [6]. За отриманими даними побудовано графік залежності питомої в'язкості $\eta_{\text{пит}}$ від рН розчину желатину, який наведено на рис. 1.

Встановлено, що значення рН = 4,9 відповідає ізоелектричному стану розчину желатину. Тобто в цій точці рН кількість іонізованих основних — NH_3^+ і кислотних груп — COO^- — однакова. Протилежно заряджені групи — NH_3^+ та — COO^- — притягуються і молекула згортається у спіраль або утворює щільний клубок. В ізоелектричній точці молекула згорнута, набування мінімальне, а отже, й в'язкість мінімальна.

Таким чином, в досліджуваних нами розчинах, що включають желатин кислотної обробки ($pH = 5,03$) і гуміарабік ($pH = 5,21$), отримання коацервату можливе при рівні pH , нижчому за ізоелектричну точку, тобто $pH < 4,9$. У цьому інтервалі желатин у розчині є полікатионом, а гуміарабік — поліаніоном. Змінюючи співвідношення компонентів при такому значенні pH , можна отримувати як розчинні, так і нерозчинні комплекси. Найбільша концентрація розчинів желатину і гуміарабіку, при якій можуть бути отримані коацервати, становить близько 6 %, найменша — 0,16 [7].

Дослідження вченими надмолекулярної організації коацерватних асоціатів у розчині свідчать про зміну конформації молекул білків під впливом факторів, що викликають коацервацію. Молекули спочатку знаходяться в розбавленому розчині у витягнутій формі, набувають форму клубка з різним ступенем розгорнення α -спіралі і з різним ступенем гідратації залежно від іонної сили розчину. У процесі зневоднення виникають асоціати, між різними макромолекулами утворюється просторова структура, яка обумовлена наявністю водневих зв'язків і дисперсійної взаємодії між макромолекулами. Цей процес у результаті приводить до об'єднання крапель і виділення фази коацервату, розвитку просторової сітки й структурування до стану зворотного або незворотного гелю.

Дослідження реологічних властивостей системи желатин — гуміарабік з різним співвідношенням гідроколоїдів наведені на рис. 2 — 5 і в табл. 1. Вимірювання ефективної в'язкості гелів проводили в умовах деформації зсуву на ротаційному віскозиметрі «Reotest» в діапазоні швидкостей деформації $\dot{\gamma}$ від 0,55 до 243 с⁻¹.

Слід зазначити, що всі розчини мали рівень pH , вищий за ізоелектричну точку желатину.

З графіків, наведених на рис. 2, 4, видно, що в'язкість змінювалася майже у 2 рази залежно від співвідношення желатину до гуміарабіку. Різниця значень ефективної в'язкості ($\eta_0 - \eta_m$) для менш розвинених структур (зразки із співвідношенням желатин: гуміарабік 1:2, 1:3) становила 0,2 Па·с, для більш структурованих (зразок із співвідношенням 1:1) — 0,5 Па·с, а для максимально структурованих (зразки із співвідношенням желатин: гуміарабік 2:1, 3:1) — 3,0 та 4,8 Па·с відповідно. При цьому, міцність ($PK1$) утворених систем із різним співвідношенням гідроколоїдів змінювалася незначно.

За характером реологічних кривих плинності (рис. 3, 5) утворені системи можна віднести до коагуляційного типу ($PK1 > 0$). Гелі з меншою концентрацією гуміарабіку характеризуються як пружнов'язкопластичні системи.

Динамічна межа здатності до плинності ($PK2$) та міцність структурного каркасу надмолекулярних зв'язків (Pm) для розчинів з більшим додаванням

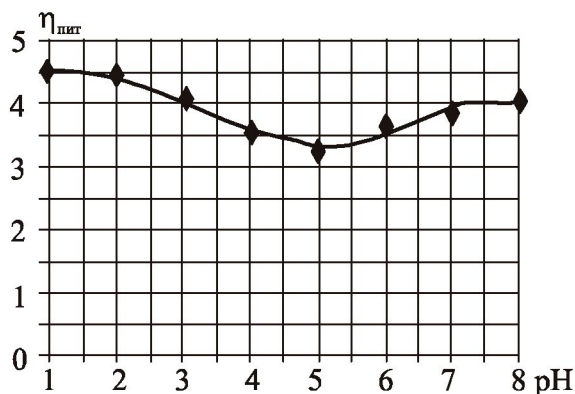


Рис. 1. Графік залежності питомої в'язкості 1% розчину желатину від pH

гуміарабіку зростала приблизно в 1,5—2 рази для РК2 та у 1,6—1,9 раза для Рm. Розчини з більшим співвідношенням желатину характеризувалися більшим значенням динамічної межі здатності до плинності у 3 рази порівняно з розчинами, де переважає кількість гуміарабіку, та збільшувалась при співвідношенні желатину 3:1. Міцність структурного каркасу у розчинах желатин: гуміарабік 2:1 порівняно зі зразками співвідношенням 1:1, 1:2, 1:3 зросла у 4 рази, при співвідношенні 3:1 — у 1,4 раза.

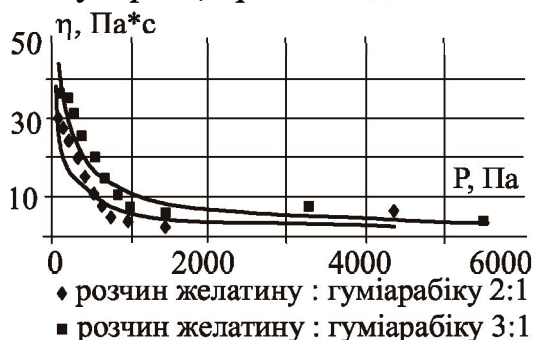


Рис. 2. Реологічні криві в'язкості модельних розчинів желатин : гуміарабік

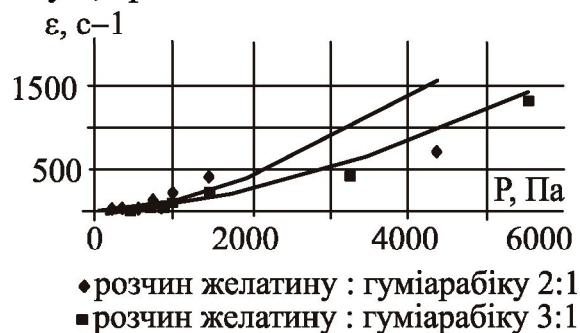


Рис. 3. Реологічні криві плинності модельних розчинів желатин : гуміарабік

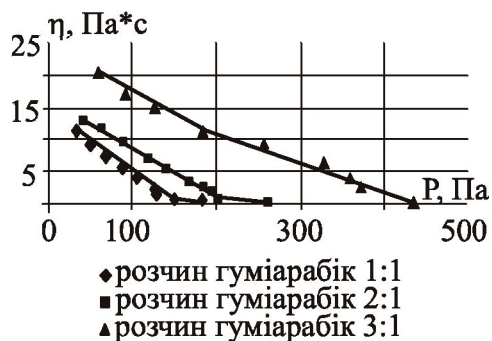


Рис. 4. Реологічні криві в'язкості модельних розчинів гуміарабік : желатин

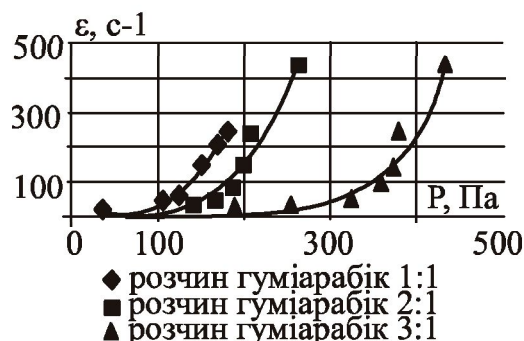


Рис. 5. Реологічні криві плинності модельних розчинів гуміарабік : желатин

Міцність структурних зв'язків РК1/РК2 для розчинів із більшою частиною гуміарабіку змінювалась незначно та знаходилася у межах 0,39 — 0,18. Для розчинів з більшою часткою желатину спостерігалася дещо інша картина, міцність структурних зв'язків була майже однакова та дорівнювала 0,05 — 0,07.

Отже, за результатами досліджень можна стверджувати, що підвищення частки желатину до гуміарабіку призводить до надлишкового зміцнення водних прошарків, які з'єднують просторовий каркас систем. У результаті цього зникає їхня пластичність, підвищується механічна міцність, крихкість і пружність, що може призвести до утворення кристалізаційно-конденсаційної структури, яка є небажаною, оскільки не забезпечує належного формування й стабілізації структури збивних цукеркових мас.

Максимальна міцність гелів желатину з гуміарабіком, виявлена при співвідношенні компонентів (желатин: гуміарабік — 2:1, 3:1), ймовірно пов'язана з формуванням структурної сітки гелю комплексами (негативно зарядженими при $pH > pI$) желатину з аніонним полісахаридом гуміарабіком з утворенням максимального числа сольових зв'язків.

Залежність має степеневий характер: $Y_{1:2} = 0,0008 \times 1,7858$, $Y_{1:3} = 0,0011 \times 1,6404$; коефіцієнт кореляції $R_2(1:2) = 0,9852$, $R_2(1:3) = 0,9862$.

При збільшенні в розчинах відносного вмісту гуміарабіку ступінь спіралізації макромолекул желатину, що входить до складу комплексних гелів, імовірно знижується, а термостабільність потрібних колагеноподібних спіралей зростає. Зміцнення просторової структури комплексного гелю желатину з гуміарабіком порівняно з гелем желатину пояснюється перебудовою спочатку утворених сольових зв'язків і формуванням сітки електростатичної природи. Більший вміст гуміарабіку в системі призводить до значного пригнічення електростатичних взаємодій, насамперед між однойменно зарядженими макромолекулами желатину та полісахариду і, як наслідок, формування гелів желатину, наповнених розчином гуміарабіку.

Отримані експериментальні результати показують, що додавання аніонного полісахариду гуміарабіку викликає збільшення міцності гелів желатинової основи, підвищуючи їх деформації зсуву. Це можна пояснити формуванням комплексних структур «желатин — полісахарид» [8, 9] і збільшенням числа та міцності зв'язків у просторовій сітці гелю.

Інші властивості спостерігаються у разі підвищення концентрації гуміарабіку: в системі починає домінувати структура типу наповненого гелю з просторовою сіткою макромолекул желатину і наповнювачем гуміарабіку. Це обумовлено великим вмістом аніонних груп, що швидше призводить до пригнічення електростатичних взаємодій між желатином і полісахаридом при збільшенні концентрації полісахариду, а отже, до формування наповнених гелів. Крім того, желатин і гуміарабик відносяться до високомолекулярних речовин, при введенні в золь яких на поверхні частинок утворюється відповідний адсорбційний шар, завдяки чому стійкість системи значно підвищується. Комплексоутворення желатину з гуміарабіком призводить до зменшення частки колагеноподібних ділянок поліпептидного ланцюга при конформаційному переході клубок \rightarrow спіраль у процесі переходу золь \rightarrow гель. Температурний інтервал переходу зсувається в область більш високих температур із зростанням концентрації полісахариду, що вказує на збільшення термостабільності утворених спіральних ділянок [9].

Висновки

1. Спільне використання двох гелеутворювачів желатину і гуміарабіку виявляє синергетичний ефект реологічних властивостей багатокомпонентних гелів при $pH > pI$. При $pH < pI$ композиція драглеутворювачів «желатин — гуміарабик» утворює коацервати.

2. Для забезпечення структури стабілізаційних шарів дисперсійного середовища збивної цукеркової маси й агрегативної стійкості пухирців повітря рекомендованим дозуванням буде співвідношення гідроколоїдів желатин: гуміарабик 1:1. Завдяки створенню агрегативно стійких прошарків дисперсійного середовища за допомогою комплексних сумішей желатин — гуміарабик підтверджено можливість стабілізації властивостей багатокомпонентних дисперсних систем збивних цукеркових мас при їх формуванні методом екструзії.

Література

1. *Филлипс Т. О.* Справочник по гидроколлоидам. / Т. О. Филлипс, П.А. Вильямс. — СПб.: 2006. — 536с.
2. *Аймесон А.* Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи / А. Аймесон; пер. с англ. С.В. Макарова. — СПб.: Профессия, 2012. — 408 с.
3. *Феннема О.Р.* Химия пищевых продуктов / Ш. Дамодаран, К.Л. Паркин, О.Р. Феннема; пер. с англ. — СПб.: Профессия, 2012. — 1040 с.
4. *Gottschalk M., Linse P., Piculell L.* Phase stability of polyelectrolyte solutions as predicted from lattice mean-field theory // *Macromolecules*, 1998, 31 (23), P. 407—416.
5. *Piculell L., Bergfeld C.K., Nilsson S.* Factors determining phase behaviour of multicomponent polymer systems // *Biopolimer Mixtures* / Harding S.E., Hill S.E., Mithell J.R., eds. — Nottingham, UK, Nottingham Univ. Press, 1995. — P. 13—35.
6. *Манк В.В.* Колоїдна хімія: Практикум. / В.В. Манк, О.В. Мирошников, О.В. Подобій, Н.О. Стеценко. — К.: НУХТ, 2008. — 170 с.
7. *Солодовник В.Д.* Микрокапсулирование. / В.Д. Солодовник. — М.: Химия, 1980. — 216 с.
8. *Толстогузов В.Б.* Новые формы белковой пищи (Технологические проблемы и проблемы производства). / В.Б. Толстогузов М.: Агропромиздат, 1987. — 303 с.
9. *Деркач С.Р.* Золь-гель переход в объеме и на межфазных границах в многокомпонентных системах, содержащих желатину: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.11 / Деркач Светлана Ростиславовна. — М., 2002. — 346 с.

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ БИНАРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ «ЖЕЛАТИН — ГУММИАРАБИК» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АГРЕГАТИВНО-УСТОЙЧИВЫХ СТРУКТУР СБИВНЫХ КОНФЕТНЫХ МАСС

В.И. Оболкина, Т.В. Калиновская

Национальный университет пищевых технологий

В статье рассмотрены физико-химические, структурно-механические и технологические свойства бинарных композиций «желатин — гуммиарабик», механизм образования смешанных гелей, условия комплексной и двух-комплексной коацервации. Подтверждена возможность стабилизации структурных свойств сбивных конфетных масс благодаря созданию агрегативно-устойчивых прослоек дисперсионной среды с помощью комплексных смесей желатин — гуммиарабик.

Ключевые слова: гидроколлоиды, желатин, гуммиарабик, коацервация, заряд.