

УДК 664.114

Т.В. Каліновська, аспірант

О.О. Вайсеро, аспірант

О.О. Кохан, к.т.н., доцент

В.І. Оболкіна, д.т.н., проф.

Національний університет харчових технологій

ДОСЛІДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІДРОКОЛОЇДІВ З МЕТОЮ ЗАСТОСУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ЦУКЕРКОВИХ МАС

Наведено результати досліджень динамічної в'язкості розчинів гуміарабіку, пектинів, желатинів, геланової камеді та їх синергітичних комбінацій в залежності від технологічних факторів (тривалості гідратації, температури, активної кислотності, додавання сиропів).

Ключові слова: *в'язкість, гідроколоїд, синергізм, розчин, цукеркові маси.*

На сьогоднішній день якість кондитерських виробів, які виробляються на Україні суттєво зросла, розширився асортимент продукції. Це, насамперед, пов'язано зі стрімким впровадженням інноваційних технологій та нового прогресивного обладнання, застосування нових інгредієнтів.

В останні роки розширився асортимент харчових добавок, які мають істотний вплив на органолептичні та структурно-механічні властивості продуктів. Зазвичай, технологічні та функціональні добавки використовуються для збільшення терміну зберігання, підвищення харчової цінності, забезпечення та поліпшення необхідних функціональних властивостей, а також отримання оригінальної структури продукту. Разом з тим, постійно зростає інтерес до властивостей добавок щодо здоров'я людини, а також задоволення економічної доцільності для застосування їх у виробничій практиці.

Поглибленим вивченням властивостей харчових добавок, їх безпекою для здоров'я, механізмах драглеутворення, досвіді практичного застосування займаються численні інститути харчових інгредієнтів Центральної та Східної Європи, Азії, Латинської Америки, Сполучених Штатів Америки. Однак, наявність величезної кількості добавок супроводжується виникненням труднощів, пов'язаних з вибором конкретної добавки з безлічі подібних для практичного застосування в певних технологіях на існуючому обладнанні підприємств. Тому, робота присвячена дослідженням властивостей певної добавки або їх комбінацій в залежності від технологічних параметрів і режимів є актуальною та своєчасною.

При розробці раціональних технологій цукерок було поставлено завдання створення нового конкурентоспроможного асортименту виробів, забезпечення ефективності технологічного процесу та умов для його максимальної механізації. Для цього потрібне удосконалення технологій цукеркових мас з збивною та помадною структурою стійкою до механічного впливу при формуванні методом екструзії.

Метою роботи є дослідження в'язкості модельних розчинів гідроколоїдів та їх комплексних сумішей для прогнозування впливу функціональних властивостей залежно від технологічних факторів при приготуванні цукеркових мас.

В якості об'єктів дослідження використовували високометоксильовані пектини («Андре пектин») типу APC 105, отриманий шляхом екстракції цитрусової шкірки і стандартизований сахарозою зі ступенем етерифікації 58% і пектин типу APA 167B, отриманий шляхом екстракції яблучних вичавок з додаванням буферних солей і стандартизований сахарозою зі ступенем етерифікації 62%; гуміарабік ІНСТАНТГАМ (INSTANTGUM) АВ, ВА; желатин, отриманий зі свинячих шкір «TROBAS GELATIN B.V.» (Нідерланди) типу А з міцністю драглю 220, 240 Bloom; геланову камідь.

На властивості полісахаридних та білкових гелів та процес драглеутворення впливають різні чинники, в тому числі молекулярна

структура, молярна маса, концентрація розчинів, температура, тривалість гідратації, значення рН.

Для створення оптимальних поєднань та співвідношень гідроколоїдів проводили дослідження в'язкості модельних розчинів гідроколоїдів та їх сумішей з концентрацією 1 % за допомогою капілярного віскозиметра ВПЖ-4 при різних технологічних умовах.

В'язкість розчинів гідроколоїдів залежить від розміру і форми їх молекул та конформацій, прийнятих ними в розчиннику. В харчових системах функцію розчинника виконує водний розчин. Форми молекул полісахаридів в розчині залежать від їх орієнтації щодо гликозидних зв'язків, які ініціюють ланцюг до утворення в розчині клубка неупорядкованої конформації. Рух лінійних полімерних молекул в розчині призводить до утворення великих порожнеч, а при їх зіткненні створюється тертя, витрачається енергія, внаслідок чого виникає в'язкість[1].

Для регулювання структурних властивостей цукеркових мас вирішено дослідити властивості різних гідроколоїдів та їх комплексних поєднань.

За хімічною природою гідроколоїди представлені двома видами біополімерів – полісахаридами і білками, особливості будови яких визначають індивідуальну специфіку поведінки кожного з них у гідрофільному середовищі при різних умовах. Саме завдяки цій специфіці можна говорити про можливість управління реологічними властивостями харчових систем з метою формування заданої консистенції або текстури харчового продукту.

Гуміарабік являє собою сильно розгалужений високомолекулярний полісахарид арабіногалактан, який утворює малов'язкі водні розчини. Арабіногалактан, з'єднаний з білковим каркасом утворює арабіногалактопротеїнову фракцію (AGP). Полісахаридна фракція являє собою лінійний ланцюг, що складається з β -1,3-зв'язаних залишків галактози. У позиції 1,6 ланцюг розгалужується, причому бічні ланцюги складаються з галактози і арабінози. Рамноза, глюкуронова кислота і метілглюкуронова кислота присутні на кінцевих ділянках арабіногалактанової (AG) фракції [2].

Найважливішою властивістю пектинів є лінійна структура їх молекул, що складається із залишків α -D-полігалактуронової кислоти, зв'язаних по 1,4 - зв'язках [3].

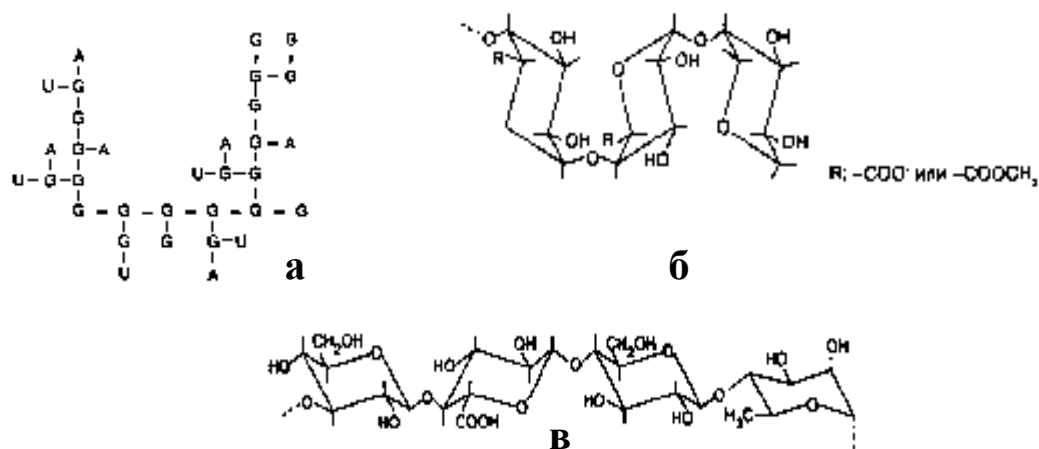


Рис. 1 Первинна структура полімерних ланцюгів полісахаридів:

а – гуміарабік, б – пектин, в – геланова камедь

Геланова камедь є позаклітинним аніонним полісахаридом, який продукується бактеріями *Sphingomonas elodea* при аеробній ферментації. Молекула гелана лінійна і складається з мономерів β -D-глюкопіраноз, β -D-глюкуронопіранозіла і α -L-рамнопіранозіла в молярному відношенні 2:1:1 [4].

Відомо, що в'язкість залежить від ступеня полімеризації (молекулярної маси) і від форми і гнучкості розчиненого полімерного ланцюга. Лінійні полісахариди утворюють високов'язкі розчини при низьких концентраціях, коли високорозгалужені молекули стикаються значно рідше і утворюють менш в'язкий розчин при тій же мірі полімеризації.

Желатин – білковий продукт тваринного походження, що представляє собою суміш лінійних поліпептидів з різною молекулярною масою (50 000 – 70 000) та їх агрегатів з молекулярною масою до 300000.

У таблиці 1 наведено дані досліджень впливу тривалості гідратації при температурі 20°C на зміну динамічної в'язкості 1 % розчинів пектину, гуміарабіку, геланової камеді та желатину. Було встановлено, що найбільша в'язкість та її підвищення з часом відбувалося у розчинах геланової камеді, що ймовірно пов'язано з більшою лабільністю структури його макромолекул.

Таблиця 1. Зміна динамічної в'язкості 1 % розчинів гідроколоїдів при їх гідратації

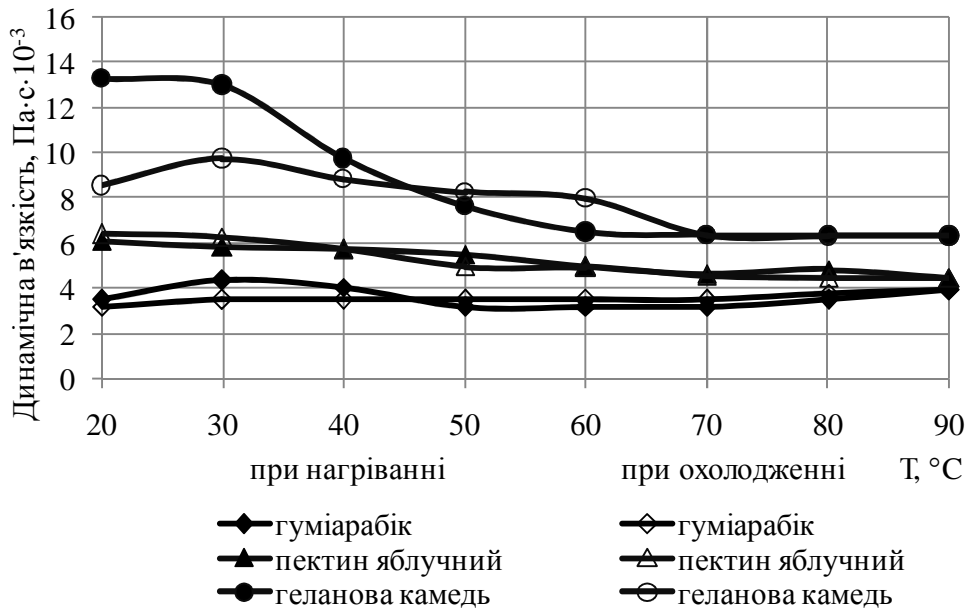
Назва гідроколоїдів	Динамічна в'язкість, η , мПа·с					
	Тривалість гідратації при температурі 20°C, с·60					
	0	15	30	60	120	180
Гуміарабік АВ	1,16	1,21	3,20	3,49	4,07	4,82
Гуміарабік ВА	1,12	1,14	3,24	3,54	3,83	4,13
Пектин яблучний	5,53	6,40	6,69	6,72	6,89	7,82
Пектин цитрусовий	5,59	5,89	6,18	6,47	6,62	6,77
Желатин 220 Bloom	4,09	4,19	4,24	4,38	4,53	4,68
Желатин 240 Bloom	3,76	3,86	3,91	4,05	4,34	4,63
Геланова камедь	10,11	10,22	11,3	12,11	13,32	20,31

Також було встановлено, що найменшу початкову динамічну в'язкість при 20 °С мали гуміарабік, що можна пояснити його сильнорозгалуженою полісахаридною структурою, що призводить до утворення розчинів з низькою в'язкістю та желатин, який завдяки особливостям хімічної будови може розчинятися тільки при підвищенні температури.

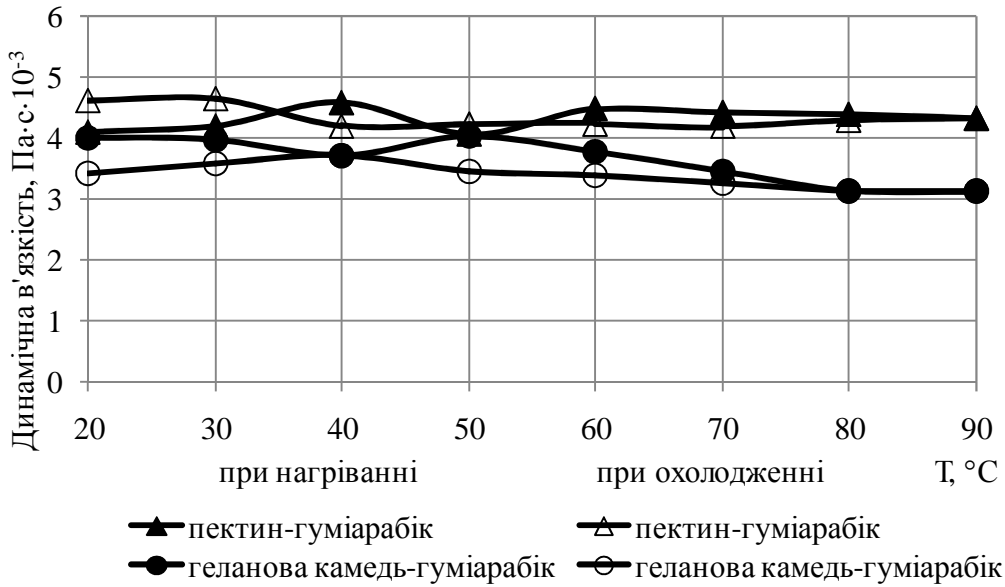
Протягом 3 годин вистоювання в'язкість розчинів гуміарабіку збільшилась в 3,7 – 4,15 разів, розчинів пектину – в 1,2 – 1,4 рази, розчинів желатину – в 1,25 – 1,65 разів, розчину геланової камеді – в 2 рази. Збільшення динамічної в'язкості від тривалості гідратації пояснюється процесом набухання гідроколоїдів за рахунок їх пористої структури.

Одним з важливіших технологічних процесів приготування збивних та помадних цукеркових мас є приготування цукрово-патокового сиропу, який передбачає його уварювання при високих температурах. Тому, були проведені дослідження зміни динамічної в'язкості 1 % розчинів гідроколоїдів та їх сумішей залежно від температури при нагріванні та охолодженні. Результати досліджень представлені на рисунку 2.

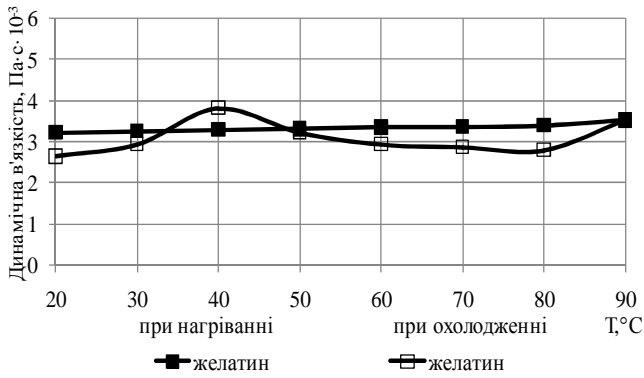
Аналіз отриманих даних показав, що при нагріванні розчину гуміарабіку до 30 – 40 °С в'язкість збільшувалась, при подальшому нагріванні до 90 °С – зменшувалась. Це ймовірно зумовлено процесом набухання гуміарабіку при 30 – 40 °С, а при подальшому нагріванні в'язкість зменшувалась внаслідок його поступового розчинення.



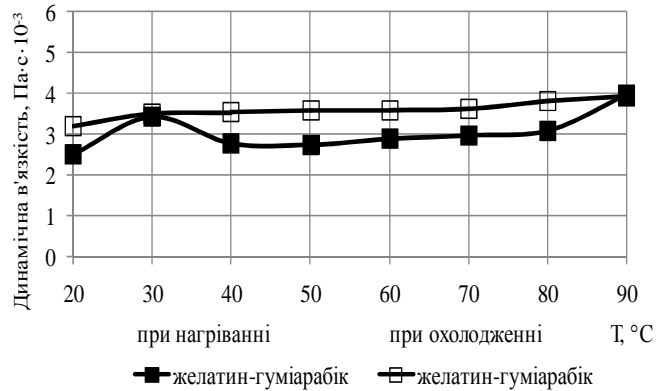
а



б



в



г

Рис. 2 Зміна динамічної в'язкості 1 % розчинів гідроколоїдів та їх сумішей залежно від температури при нагріванні та охолодженні

При охолодженні в інтервалі температур 70 – 30 °С в'язкість розчину практично не змінювалась.

В'язкість розчину пектину при температурі 20 – 30 °С підвищувалась, що теж пояснюється набуханням пектину, при подальшому нагріванні в'язкість зменшувалась. При охолодженні розчину в'язкість поступово зростає, починається процес драглеутворення, тобто між молекулами утворюються поперечні міжмолекулярні зв'язки.

Желатиновий драгль являє собою сітку з поліпептидних ланцюгів з зонами зчеплення. У нагрітому розчині желатину потрійні спіралі знаходяться в дезорганізованому стані, при охолодженні такого розчину спіральні області відновлюються. Драглеутворення є наслідком часткового формування потрійних спіралей. Загально визнано, що зони зчеплення (потрійні спіралі) стабілізуються ланцюговими водневими зв'язками [4].

У розчині желатину в'язкість при нагріванні незначно зростає, а при охолодженні до 40 °С в'язкість розчину максимальна. Відомо, що драглеутворення желатину відбувається при охолодженні внаслідок переходу клубків молекул до спіралей з послідуною їх агрегацією.

Розчин геланової камеді володіє найбільшою в'язкістю зі всіх досліджуваних гідроколоїдів. При нагріванні розчину в'язкість зменшується майже у 2 рази, при охолодженні – зростає. Пік максимальної в'язкості при охолодженні спостерігається при 30 °С.

Молекули геланової камеді, як і желатину, мають форму спіралі, і при охолодженні утворюють гелі. При високих температурах молекули утворюють довільні конформації, які при охолодженні знову переходять у впорядковані спіралі та агрегуються з утворенням гелю.

При дослідженні комбінованих 1% розчинів гідроколоїдів (при дозуванні компонентів 1:1) спостерігали наступні результати. В'язкість розчину пектин-гуміарабік при нагріванні збільшувалась, а при охолодженні зменшувалась, при чому вона була меншою, порівняно з розчином пектину.

У розчинах геланова камедь-гуміарабік динамічна в'язкість при нагріванні зменшувалась, при охолодженні підвищувалась, але вона була істотно меншою, при порівнянні з розчином геланової камеді. Також слід відмітити, що з додаванням гуміарабіка до геланової камеді підвищувалась розчинність останньої.

Що стосується розчину желатин-гуміарабік, його в'язкість збільшувалась при нагріванні, а при охолодженні зменшувалась, але порівняно з розчином желатину в'язкість при охолодженні дещо зросла (рис. 2 г).

Для аналізу зміни в'язкості розчинів залежно від активної кислотності проводили відповідні дослідження 1% розчинів гідроколоїдів, результати яких представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Зміна динамічної в'язкості 1 % розчинів гідроколоїдів в залежності від рН

Назва гідроколоїду	рН розчину	рІ	Динамічна в'язкість, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с							
			при рН							
			1	2	3	4	5	6	7	8
Гуміарабік АВ	7,35	–	2,91	3,49	3,23	2,94	3,20	3,20	3,20	3,20
Пектин яблучний	3,80	–	4,94	4,94	5,23	5,23	6,11	6,25	6,14	6,09
Желатин 220 Bloom	6,32	4,09	3,51	4,38	4,09	3,51	3,22	3,51	3,22	3,80
Желатин – гуміарабік	6,88	3,52	2,42	2,78	2,93	3,52	3,64	3,93	4,11	4,42
Пектин – гуміарабік	4,12	–	3,79	4,08	4,23	4,38	5,54	4,67	4,38	4,67
Геланова камедь	8,30	–	драгль				446,75	133,17	47,54	29,82
Геланова камедь – гуміарабік	7,63	–	5,99	4,28	3,99	4,85	4,28	3,42	4,56	4,56

Аніонні полімерні молекули гідроколоїдів володіють більшою в'язкістю, в порівнянні з неіонними полімерами однакової молекулярної маси. Це є наслідком того, що їх молекулярні клубки розширюються завдяки

внутрішньомолекулярним електростатичним відштовхуванням. Додавання електроліту або зміна рН з метою зменшення ступеня дисоціації заряджених груп призводить до ущільнення клубків і значного падіння в'язкості. Однак, необхідно відзначити, що геланова камедь проявляє нетипову поведінку, що проявляється в підвищенні в'язкості розчину при зниженні активної кислотності.

Що стосується желатину, він проявляє амфотерні властивості, оскільки в амінокислотах присутні групи різної природи. У кислому середовищі желатин несе позитивний заряд, а в лужному – негативний [4].

Ізоелектрична точка (pI) відповідає значенню рН, при якому молекула желатину нейтральна і тому в електричному полі не переміщається. При цьому значенні рН кількість позитивних зарядів на групах NH^{3+} дорівнює числу негативних зарядів на групах COO^- .

В ізоелектричній точці технологічні властивості желатину мають або мінімальні (здатність до набухання, в'язкість, здатність до драглеутворення), або максимальні (мутність, міцність гелю, здатність до піноутворення, синерезис) значення, що необхідно враховувати при дослідженні взаємодії желатину з аніонними полімерами, такими як гуміарабік.

Електростатичні взаємодії між гідролоїдами можуть призвести до комплексної коацервації, яка включає взаємодію двох полімерів – аніонного і катіонного. Молекули гуміарабіка мають у своєму складі фрагменти уронових кислот, заряджені негативно (дзета-потенціал дорівнює приблизно 20 мВ). Знак заряду желатину залежить від ізоелектричної точки, при значеннях рН нижче 4,09 желатин заряджений позитивно, тобто при даному рН між желатином і гуміарабіком утворюється коацерват, тоді як вище цього значення рН розчин залишається прозорим.

Утворення коацервата простежується по зміні в'язкості розчину, де видно, що в'язкість утвореного коацервата менше відповідної в'язкості, де не утворюється коацерват. Зниження в'язкості при утворенні коацервата пояснюється втратою гідрофільними колоїдами притаманної їм гідротації.

Одним з основних методів варіювання структури цукристих кондитерських виробів є використання комбінації різних цукрів: сахарози, глюкози, фруктози і різних кукурудзяних сиропів. Як вже зазначалося, технологічний процес приготування збивних і помадних цукеркових мас передбачає готування цукрово-патокового сиропу, тому проводилися дослідження впливу цукрового, глюкозного і глюкозо-фруктозного сиропів на в'язкість гідроколоїдів. При проведенні модельних дослідів додавали 10 % сиропу до 1% розчину гідроколоїдів, тому що додавання більшої кількості сиропу сильно підвищувало в'язкість розчинів, що ускладнювало проведення досліджень. Результати досліджень наведені у таблиці 3.

Таблиця 3. Зміна динамічної в'язкості 1 % розчинів гідроколоїдів в залежності від додавання сиропів

Назва гідроколоїду	Розчин гідроколоїдів без цукру		З додаванням 10% цукрового сиропу		З додаванням 10% сиропу ІГ-42		З додаванням 10% сиропу ГФС-10	
	pH	Динамічна в'язкість, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	pH	Динамічна в'язкість, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	pH	Динамічна в'язкість, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	pH	Динамічна в'язкість, $\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с
Гуміарабік АВ	7,35	3,49	7,15	3,84	7,30	3,49	7,20	3,67
Желатин 220 Bloom	6,32	4,09	6,86	4,68	6,51	4,24	6,62	3,92
Желатин – гуміарабік	6,88	2,52	6,86	3,22	6,96	4,13	6,84	4,07
Геланова камідь	8,3	10,22	7,72	12,33	7,66	11,68	7,55	11,36
Геланова камідь – гуміарабік	7,63	3,51	7,27	3,99	7,29	3,65	7,21	3,51

Дослідженнями встановлено, що в розчинах гуміарабіку, желатину, геланової камеді та комбінації геланова камідь – гуміарабік сироп цукрози найбільше збільшує в'язкість, а у розчину желатин – гуміарабік сироп ІГ-42, що буде враховано в подальших дослідженнях.

Висновки. Таким чином, за результатами досліджень зроблено висновок, що при створенні збивної структури цукеркових мас, що формуються методом екструзії найбільш раціональними є поєднаннями гідроколоїдів желатин – гуміарабік. На нашу думку, при комбінації гідроколоїдів желатин – гуміарабік збільшується в'язкість та створюється можливість утворення агрегативної стійкості системи збивних цукеркових мас, що дає можливість формувати цукерки методом екструзії.

При виробництві неглазурованих помадних цукерок, які формуються відливанням перспективним є комбінація гідроколоїдів геланова камедь – гуміарабік. Такий висновок зроблений завдяки тому, що при поєднанні цих гідроколоїдів несуттєво збільшується в'язкість у процесі гідротації та під впливом температури, що є важливим на стадії отримання помади та формування виробів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Филлипс Г.О. Справочник по гидроколлоидам / Г.О. Филлипс, П.А. Вильямс; пер. с англ. А.А. Кочетковой, Л.А. Сарафановой. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 536 с.
2. Аймесон А. Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи / А. Аймесон; пер. с англ. С.В. Макарова. – СПб.: Профессия, 2012. – 408 с.
3. Silvia Coelho Nanostructure of polysaccharide complexes / Silvia Coelho, Susana Moreno-Flores, Jose L. Toca-Herrera, Manuel A.N. Coelho, M. Carmo Pereira, Sandra Rocha // Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 363, p. 450–455.
4. Нечаев А.П. Пищевые добавки / А.П. Нечаев, А.А. Кочеткова, А.Н. Зайцева. – М.: Колос, 2001. – 256 с.
5. Феннема О.Р. Химия пищевых продуктов / Ш. Дамодаран, К.Л. Паркин, О.Р. Феннема; пер. с англ. – СПб.: Профессия, 2012. – 1040 с.
6. Мак Кенна Б.М. Структура и текстура пищевых продуктов. Продукты эмульсионной природы / Б.М. Мак Кенна; – пер. с англ. Ю.Г. Базарновой. – СПб.: Профессия, 2008. – 480 с.

Приведены результаты исследований динамической вязкости растворов гуммиарабика, пектинов, желатина, гелановой камеди и их синергических комбинаций в зависимости от технологических факторов (длительности гидратации, температуры, активной кислотности, добавления сиропов).

Ключевые слова: вязкость, гидроколлоид, синергизм, раствор, конфетные массы.

T. Kalinovska, O. Vaysero, O. Kokhan, V. Obolkina

Researching functional properties by hydrocolloids for production of candy mass

Researching functional properties by hydrocolloids for production of candy mass The results of studies of the dynamic viscosity of solutions of gummiarabic, pectin, gelatin, gum gelan and their synergistic combinations depending on technological factors (duration of hydration, temperature, active acidity, adding syrups).

Keywords: viscosity, hydrocolloid, synergism, solution, candy mass.

Одержано редколегією