

Научное обоснование и разработка технологии сбивных конфетных масс с использованием белково-полисахаридных комплексов

Калиновская Т.В., Оболкина В.И., Кияница С.Г., Алексеенко Н.В.

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев

В статье научно обосновано и установлено рациональные режимы приготовления сбивной конфетной массы типа «Нугатин» с использованием комплексной смеси гидроколлоидов желатин - гуммиарабик, изучены закономерности протекания процессов структурообразования.

В последнее время среди конфет со сбивными корпусами наблюдается рост популярности «нугатинов» («nougatines»), которые по структуре приближаются к затыжным аэрированным конфетным массам. Европейскими компаниями производится современное оборудование с непрерывным приготовлением аэрированной массы и формированием ее на валковых экструдерах с последующей резкой на корпус. Технология «нугатинов» предусматривает взбивание пенообразователя с сахароглюкозным сиропом с добавлением гидроколлоидов и других ингредиентов в соответствии с рецептурой и для каждой компании способ производства конфет является «know-how». Целью проведенных научных исследований была разработка технологии сбивных комбинированных конфет типа «Нугатин с желевой начинкой» при формировании корпусов методом ко-экструзии.

Необходимыми условиями для наружного слоя комбинированного корпуса является обеспечение как вязко-текучих свойств конфетной массы, так и быстрой фиксации формы после экструзии, а также адгезия к материалам, с которыми соприкасается масса. При создании новых технологий конфетных масс с пенообразной структурой целесообразно использование комбинации белково-полисахаридных комплексов, создающих на границе воздух - дисперсионная среда структурированного гелевого слоя с определенными реологическими свойствами.

Одним из направлений при разработке технологий нового ассортимента конфет является использование различных комбинаций гидрофильных соединений, которые могут существенно изменять структурные свойства конфетных масс. На структурно-механические свойства конфетных масс существенно влияет коллоидное состояние рецептурных компонентов и их взаимодействие. Известно, что гидроколлоиды выполняют функцию влагоудерживающих агентов и способны регулировать активность воды в конфетных массах и их структурно-механические свойства.

Объектами исследований были выбраны гуммиарабик «INSTANTGUM» АВ и ВА компании «Nexiga» (Франция), желатин компании «TROBAS GELATIN BV» (Нидерланды) типа А с прочностью геля 220 Bloom и 240 Bloom, в качестве пенообразователя – сывороточные белки.

Для прогнозирования влияния гидроколлоидов на структурно-механические свойства конфетной массы исследовали изменение вязкости модельных систем. Известно, что вязкость зависит от молекулярной массы, формы и гибкости полимерной цепи. Линейные полисахариды образуют высоковязкие растворы при низких концентрациях, когда высокоразветвленные молекулы сталкиваются значительно реже и образуют менее вязкий раствор при той же степени полимеризации. В табл. 1. приведены данные исследований влияния продолжительности гидратации при температуре 20 °С на изменение динамической вязкости 1% растворов гидроколлоидов.

Установлено, что наименьшая начальная динамическая вязкость при 20 °С наблюдалась у гуммиарабика, что объясняется его разветвленной полисахаридной структурой и приводит к образованию растворов с низкой вязкостью.

Таблица 1. – Изменение динамической вязкости 1% растворов гуммиарабика и желатина при их гидратации

Название гидроколлоидов	Динамическая вязкость, η , мПа·с					
	Длительность гидратации при температуре 20°C, с·60					
	0	15	30	60	120	180
Гуммиарабик АВ	1,16	1,21	3,20	3,49	4,07	4,82
Гуммиарабик ВА	1,12	1,14	3,24	3,54	3,83	4,13
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

В течение 3 часов гидратации вязкость растворов гуммиарабика увеличилась в 3,7 – 4,1 раза, растворов желатина – в 1,2 – 1,6 раза. Увеличение динамической вязкости объясняется набуханием гидроколлоидов в процессе гидратации. Наибольшую гидрофильность проявляли гуммиарабик «INSTANTGUM АВ», желатин 220 Bloom и их смеси, которые были выбраны для дальнейших исследований

Для придания изделиям необходимой структуры используются комбинации различных гидроколлоидов, как белков, так и полисахаридов. Большинство таких комбинаций обладает синергизмом, способны изменять вязкость, и образовывать сетевую структуру. Образование сетей и фазовые свойства смешанных биополимерных систем существенно влияют на реологические свойства. Поэтому, для прогнозирования влияния смеси гуммиарабика и желатина на структурные свойства конфетных масс были проведены исследования реологических свойств их растворов.

Гуммиарабик относится к полиэлектролитам, так как полисахарид не содержит основных групп, его молекула несет отрицательный заряд за счет свободных гидроксильных групп D-глюкуроновой кислоты. Желатин также принадлежит к природным полиэлектролитам, основную цепь образуют α -аминокислоты и карбоксильные группы, соединенные амидной связью.

Известно, что в смесях разноименно заряженных макроионов наблюдается явление комплексной коацервации. Так, при значении рН, характерном для нейтральной среды, карбоксильные группы гуммиарабика ионизируются в воде с образованием карбоксилат - ионов и сообщают макромолекуле отрицательный заряд, в то время как аминогруппы желатина присоединяют протон молекулы воды и образуют положительно заряженные группы NH_3^+ .

В основе двухкомплексной коацервации лежит взаимодействие двух противоположно заряженных соединений, такие системы как полиамфолит желатин с поликислотой гуммиарабик в зоне рН, ограниченной изоэлектрической точкой (рI) данных веществ. В исследуемых нами растворах, включающие желатин кислотной обработки с рI = 4,09 и гуммиарабик (рН = 4,0) получение коацервата возможно при рН ниже 4,09. В этом интервале желатин в растворе является поликатионом, а гуммиарабик – полианионом. Изменяя соотношение компонентов при данном значении рН, можно получать как растворимые, так и нерастворимые комплексы.

Исследование учеными надмолекулярной организации коацерватных ассоциатов рассматриваемого нами типа в растворе, свидетельствуют об изменении конформации молекул белков под влиянием факторов, вызывающих коацервацию. Молекулы, изначально находятся в разбавленном растворе в вытянутой форме, приобретают форму клубка с разной степенью разветвления α -спирали и с разной степенью гидратации в зависимости от ионной силы раствора. В процессе обезвоживания

возникают ассоциаты, между различными макромолекулами образуется пространственная структура, которая обусловлена наличием водородных связей и дисперсионных взаимодействий между макромолекулами. Этот процесс в итоге приводит к объединению капель и выделению фазы коацервата, развития пространственной сетки и структурирования в состояние обратимого или необратимого геля.

Исследование реологических свойств системы гуммиарабик : желатин с различным соотношением гидроколлоидов приведены в табл. 2. Измерение эффективной вязкости гелей проводили в условиях деформации сдвига в диапазоне скоростей деформации $\dot{\gamma}$ от 0,55 до 243 с⁻¹. Следует отметить, что все растворы имеют рН, выше рI.

Таблица 2. – Основные реологические характеристики модельных растворов гуммиарабик желатин

Соотношения гидроколлоидов в системе	рН 1% водного раствора	Вязкость, Па·с			Прочность, Па			P_{k1}/P_{k2}	P_m/P_{k1}
		η_0	η_m	$\eta_0 - \eta_m$	P_{k1}	P_{k2}	P_m		
Гуммиарабик : желатин в соотношениях:									
1:1	5,80	11,5	0,5	11,0	40	102	116	0,39	2,9
2:1	5,80	14,0	0,2	13,8	45	155	185	0,29	4,11
3:1	5,78	20,5	0,2	20,3	60	325	350	0,18	5,83
Желатин : гуммиарабик в соотношениях:									
2:1	5,79	39,0	3,0	36,0	50	990	1450	0,05	29,0
3:1	5,74	46,0	4,8	42,2	70	1020	2005	0,07	28,6

Из полученных данных видно, что вязкость изменилась почти в 2 раза в зависимости от соотношения желатина и гуммиарабика. Разница значений эффективной вязкости ($\eta_0 - \eta_m$) для менее развитых структур (образцы с соотношением гуммиарабик : желатин 2:1, 3:1) составила 0,2 Па · с, для более структурированных (образец с соотношением 1:1) 0,5 Па · с, а для максимально структурированных (образцы соотношением гуммиарабик желатин 1:2, 1:3) – 3,0 и 4,8 Па · с соответственно. При этом прочность (P_{k1}) образованных систем с различным соотношением гидроколлоидов изменялась незначительно.

По характеру реологических кривых текучести образованные системы можно отнести системам коагуляционного типа ($P_{k1} > 0$). Гели с меньшей концентрацией гуммиарабика характеризуются как упруговязкопластичные системы.

Динамический предел способности к текучести (P_{k1}) и прочность структурного каркаса надмолекулярных связей (P_m) для растворов с большим добавлением гуммиарабика возрастала примерно в 1,5 – 2,0 раза для P_{k1} и в 1,6 – 1,9 раз для P_m . Растворы с большим соотношением желатина характеризовались большими значениями динамических пределов способности к текучести в 3 раза по сравнению с растворами, где преобладает гуммиарабик, и увеличивались в 10 раз при соотношении желатина 3:1. Прочность структурного каркаса в растворах гуммиарабик : желатин 1:2 по сравнению с образцами соотношением 1:1, 2:1, 3:1 выросла в 4 раза, при соотношении 1: 3 – в 1,4 раза.

Прочность структурных связей P_{k1}/P_{k2} для растворов с большей частью гуммиарабика менялась незначительно и находилась в пределах 0,18 – 0,39. Для растворов с большей долей желатина наблюдалась несколько иная картина, прочность структурных связей была почти одинакова и равна 0,05 – 0,07.

Итак, по результатам исследований можно утверждать, что повышение доли желатина в растворах с гуммиарабиком приводит к избыточному укреплению водных слоев, которые соединяют пространственный каркас систем. В результате этого

снижается их пластичность, повышается механическая прочность, хрупкость и упругость, что может привести к образованию кристаллизационно-конденсационной структуры, которая является нежелательной, поскольку не обеспечивает надлежащего формирования и стабилизации структуры конфетных масс.

Максимальная прочность гелей желатина с гуммиарабиком, выявленная при соотношении компонентов (ж:г 2:1, 3:1), вероятно, связана с формированием структурной сетки геля комплексами (отрицательно заряженными при $pH > pI$) желатина с гуммиарабиком с образованием максимального числа солевых связей.

При увеличении в растворах относительного содержания гуммиарабика, вероятно, степень спирализации макромолекул желатина, что входит в состав комплексных гелей, снижается, а термостабильность тройных коллагеноподобных спиралей растет. Укрепление пространственной структуры комплексного геля желатина с гуммиарабиком по сравнению с гелем желатина объясняется перестройкой сначала образованных солевых связей и формированием сетки электростатической природы. Наиболее ярко это проявляется при pH , меньших pI желатина. Большее содержание гуммиарабика в системе, очевидно, приводит к значительному подавлению электростатических взаимодействий, прежде всего, между одноименно заряженными макромолекулами желатина и полисахарида и, как следствие, формирования гелей желатина, наполненных раствором гуммиарабика.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что добавление анионного полисахарида гуммиарабика вызывает увеличение прочности гелей желатиновой основы, повышая их деформации сдвига. Это можно объяснить формированием комплексных структур «желатин - гуммиарабик» и увеличением числа и прочности связей пространственной сетки геля. Другая картина наблюдается при повышении концентрации гуммиарабика, в системе начинает доминировать структура типа наполненного геля с пространственной сеткой из макромолекул желатина и наполнителем гуммиарабика. Это обусловлено большим содержанием анионных групп, скорее приводит к угнетению электростатических взаимодействий между желатином и полисахаридом при увеличении концентрации полисахарида, а значит – к формированию наполненных гелей.

Добавление ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (которым является гуммиарабик) и желатина приводит к уменьшению доли коллагенообразных спиралей и заметного улучшения физико-химических параметров. Добавки ПАВ приводят к формированию более прочной и плотной трехмерной сетки геля. Ученые объясняют это уменьшением подвижности желатиновых цепей в присутствии ПАВ, что обуславливает увеличение времени конформационного перехода клубок – спираль.

Кроме того, желатин и гуммиарабик относятся к высокомолекулярным веществам, при введении в золь которых на поверхности частиц образуется соответствующий адсорбционный слой, благодаря чему устойчивость системы значительно повышается.

Комплексообразование желатина с гуммиарабиком приводит к уменьшению доли коллагеноподобных участков полипептидной цепи при конформационном переходе клубок → спираль в процессе перехода золь → гель. Температурный интервал перехода сдвигается в область более высоких температур с ростом концентрации полисахарида, что указывает на увеличение термостабильности образованных спиральных участков. Таким образом, совместное использование двух гелеобразователей желатина и гуммиарабика проявляет синергетический эффект реологических свойств многокомпонентных гелей при pH выше изоэлектрической точки.

Проведенными исследованиями подтверждено, что при производстве сбивных конфетных масс рекомендованным количеством гидроколлоидов, которое обеспечит агрегативно-стойкую пенообразную структуру является 1,0% желатина и 1,0% гуммиарабика (гидромодуль 1:1). Меньшее количество гидроколлоидов не

обеспечивает создания мягкой структуры конфетной массы. При внесении в конфетную массу гидроколлоидов в количестве более 1,0%, значительно повышается вязкость и плотность массы, такую массу трудно формовать, а готовый продукт приобретает грубую структуру и тягучую консистенцию. На основании исследований реологических характеристик систем был сделан вывод, что добавление гидроколлоидов значительно повышает их вязкость и стабилизирует структуру.

Таким образом, по результатам исследований сделан вывод, что при создании сбивных конфетных масс типа «Нугатин» рациональными являются сочетаниями гидроколлоидов желатин – гуммиарабик. Введение в состав конфетной массы комплексной смеси гидроколлоидов способствовало повышению агрегативной устойчивости пенообразной системы и стабилизации реологических параметров. На основании проведенных исследований была предложена новая технология приготовления сбивных конфетных масс типа «Нугатин», защищенная патентами Украины на изобретение и полезную модель.