



ВЛИЯНИЕ ДИСАХАРИДА САХАРОЗЫ И МОНОСАХАРИДА ФРУКТОЗЫ НА ТИКСОТРОПИЮ АГАРОВОГО ГЕЛЯ

Дорохович А.Н. д.т.н., проф., Мурзин А.В. асп.
Национальный университет пищевых технологий

THE INFLUENCE OF DISACCHARIDE SUCROSE AND FRUCTOSE ON TYKSOTROPYYA OF AGAR GEL

A. Dorokhovych, PhD of Technical Sciences, Professor, A. Murzin, postgraduate student
National University of Food Technologies

Abstract

Studied the thixotropic properties of agar gel and determined the effect of sucrose and fructose on them. It was established that the thixotropy index of 1% agar gel is 46%, agarian gel with 60% of sucrose - 67%, agarian gel with 60% of fructose - 96%. Was made a calculation of the kinetics of degradation according to the procedure of Rebinder P.A. and Mikhailov N.V. and the recovery of the structure according to the method proposed by the authors. Experiments have shown that the agarian gel with 1% of concentration has good thixotropic properties. It was established that destruction of the structure takes place more intensively in the first period of the impact of mechanical load. The thixotropic properties of the agar gel have a great importance in technology of confectionery gel structure where at various stages observed unwanted transition from a sol to a gel and, therefore, under the influence of mechanical loading, this process may be broken, and subsequently recovered.

Keywords: gel, agar, sucrose, fructose, thixotropic properties

Введение

Особым реологическим свойством коагуляционных структур является тиксотропия, которая характеризует способность структуры после ее разрушения, в результате механического воздействия, самопроизвольно восстанавливаться во времени. Тиксотропия представляет собой способность к изотермическому обратимому превращению золя в гель. Сущность тиксотропии заключается в том, что связи, которые были разрушены при механическом воздействии восстанавливаются в результате случайных удачных соударений частиц дисперсной фазы, находящихся в броуновском движении. Такое постепенное восстановление структуры и следовательно увеличение прочности происходит не только, когда система находится в покое, а и когда система подвергается механическому воздействию, что подтверждается экспериментальными данными представленной работы. При переходе от одного режима течения к другому с большой скоростью наблюдается снижение эффективной вязкости и снижение прочности структуры. При переходе от установленного режима течения к течению с меньшей

скоростью происходит как правило некоторое восстановление структуры и соответственно эффективной вязкости. Прочность системы при этом возрастает.

Понятие тиксотропия (от греч. thixis – перемешивание и tropon – восстановление) было предложено в 1923 году Гербертом Френдlichem (институт Вильгельма Кайзера, Берлин). Герберт Френдлич и его сотрудники установили, что гели, которые состоят из водного пероксида и железа 2-валентного могут быть преобразованы в золь путем встряхивания и если систему оставить в покое, то снова образуется гель и такая трансформация может проходить много раз. Тогда впервые было доказано, что переход геля в золь может происходить не только изменением температуры, а и путем механического воздействия [1].

Способность дисперсных систем проявлять тиксотропию часто используется в технике. Например при бурении нефтяных скважин глинистые растворы прокачивают через скважину. Благодаря тиксотропным свойствам растворов предупреждается оседание частиц породы в скважине.

Тиксотропия имеет большое значение в технологии различных пищевых продуктов, однако изучению



тиксотропных свойств до настоящего времени не уделялось должного внимания.

Тиксотропные свойства ярко проявляются в агаровых кондитерских системах. Агаровые гели нашли широкое применение при производстве различных кондитерских изделий (карамель, конфеты, зефир, пастила, драже, отделочный полуфабрикат типа «суфле» для производства тортов и пирожных, начинки для пряников, кексов, маффинов).

Агар – пищевая добавка, которая широко используется во всем мире при производстве многих пищевых продуктов и лекарственных препаратов.

Агар Федеральным управлением по вопросам безопасности качества продовольствия и медикаментов США (FDA) классифицируется как совершенно безопасный продукт. В Европе агар признан пищевой добавкой E 406, его номер в Международном химическом реестре (Gos Chemical Abstracts Sarvices) – 9002-18-0.

При производстве кондитерских изделий гелеобразователь структуры, агар следует рассматривать не как пищевую добавку, а как основной ингредиент, определяющий структуру готового продукта.

Агар обладает свойствами натурального волокна, которое можно перевести в раствор [2]. Учитывая, что пищеварительная система человека не продуцирует фермент агаразу, агар практически не усваивается желудочно-кишечным трактом человека. В настоящее время агар включен в Американский национальный справочник (VS National Formulary) в качестве ингредиента лекарственных препаратов пролонгированного действия, который обеспечивает медленное всасывание организмом лекарственных веществ.

При анализе литературы не найдено было работ, посвящённых изучению тиксотропных свойств кондитерских агаровых гелей.

Целью данной работы было изучение тиксотропных свойств агаровых систем с различной концентрацией агара и установить влияние дисахарида сахарозы и моносахарида фруктозы на реологические и тиксотропные свойства систем гель-золь и золь-гель.

Материалы и методы

В работе было использовано сырье: фруктоза (США, "АДМ Корн Процессинг"), сахар белый кристаллический (Украина, ДСТУ 4623:2006), агар пищевой (Украина, ГОСТ 16280-88).

Были использованы следующие методы. Исследования по определению тиксотропных свойств дисперсных систем проводились на ротационном вискозиметре «Реотест-2» [3,4]. Согласно методике, для определения гистерезиса реологических кривых, исследования проводили в режимах увеличения скорости сдвига (прямой режим) и в режиме уменьшения скорости сдвига (обратный режим), что дает возможность отследить изменение структурно-механических свойств системы после ее механического разрушения в процессе измерения. Расчет уровня разрушения структуры агаровых гелей осуществляли согласно методике [5]. Расчет уровня восстановления структуры согласно методике разработанной авторами.

Результаты и обсуждение

В рецептуры кондитерских изделий студнеобразной структуры входит агаровый гель с концентрацией агара до 1,0 %, поэтому мы готовили гели с содержанием агара 1,0 % и определяли его свойства при температуре 20°C (293 K) и скорости сдвига от 0,33 до 145,80 с⁻¹. На рис. 1 представлена зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига в диапазоне от 0,33 до 145,80 с⁻¹ и от 145,80 до 0,33 с⁻¹.

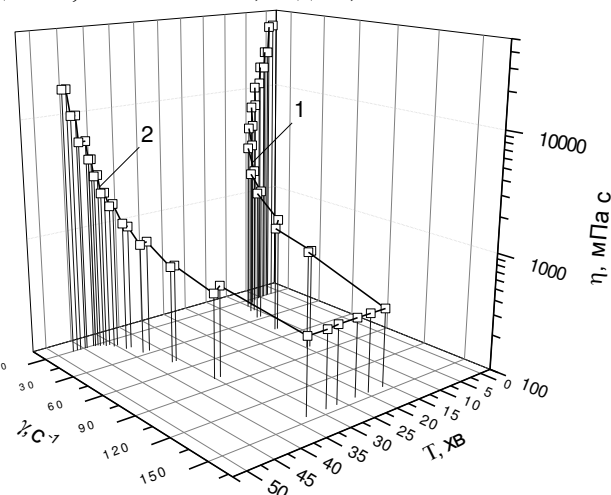


Рис. 1. Реологические кривые геля с концентрацией агара 1,0 %. Кривая 1 – $\eta_{ef}=f(\dot{\gamma})$ – прямая зависимость, 2 – $\eta_{ef}=f(\tau)$ – обратная зависимость

В таблице 1 представлены основные реологические характеристики агарового геля: η_0 – максимальная вязкость неразрушенной структуры, η_m – минимальная вязкость разрушенной системы, $\eta_0-\eta_m$ – прочность образования надмолекулярной структуры, η_0^1 – вязкость восстановленной структуры, λ_m – показатель тиксотропии.

Таблица 1

Реологические характеристики агарового геля

Агаровый гель	η_0 , МПа с	η_m , МПа с	$\eta_0 - \eta_m$, МПа с	η_0^1 , МПа с	λ_m , %
1,0 %-ный	38133,8	443,7	37690,1	17467,7	46
1,0% агара, 60 % сахарозы	15008,0	817,0	14191,0	10087,0	67
1,0% агара, 60 % фруктозы	12129,0	350,7	11778,0	11661,0	96

Реологические кривые вязкости агарового геля характерны для структурированных систем с аномальной вязкостью. Эффективная вязкость с ростом скорости сдвига плавно уменьшается. Значение вязкости разрушенной и неразрушенной структуры агарового геля зависит от концентрации агара. Концентрация дисперсной фазы влияет на скорость образования геля и его прочность, так как с превышением численной концентрации, приходящейся на единицу объема системы, скорость установления контакта возрастает.

Агаровый гель образуется при достаточно сильной астабилизации прослойки дисперсионной среды. Находящаяся между частицами прослойка вытесняется появившимися участками поверхности лишившимися фактора устойчивости. Благодаря этому осуществляется контакт молекул агара, что способствует образованию прочных коагуляционных структур.

С повышением концентрации агара вязкость геля увеличивается, одновременно в концентрированных агаровых гелях проявляется хрупкость коагуляционной структуры. Анализ полученных данных показывает, что агаровый гель обладает тиксотропными свойствами. Коэффициент восстановления структуры, т.е. коэффициент тиксотропии (λ_m) определяется по следующей формуле [4]:

$$\lambda_m = \frac{\eta_0^1}{\eta_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Анализ полученных данных показывает, что λ_m агаровой системы 1 % концентрации составляет 46 %.

В рецептурах кондитерских гелей используется сахар белый кристаллический (сахароза) различной концентрации, чаще всего 60 %. При производстве кондитерских изделий для больных сахарным диабетом часто вместо сахарозы используется фруктоза, поэтому целью данной работы было определение влияния дисахарида сахарозы и моносахарида фруктозы на реологические и тиксотропные свойства агарового геля. Для этого готовили две модельные системы: первая – с содержанием 1 % агара и 60 % сахарозы (сахар белый

кристаллический), вторая – 1 % агара и 60 % фруктозы. Определяли прямую и обратную зависимость $\eta_{\text{эф}} = f(\gamma)$ (рис. 2 а, б).

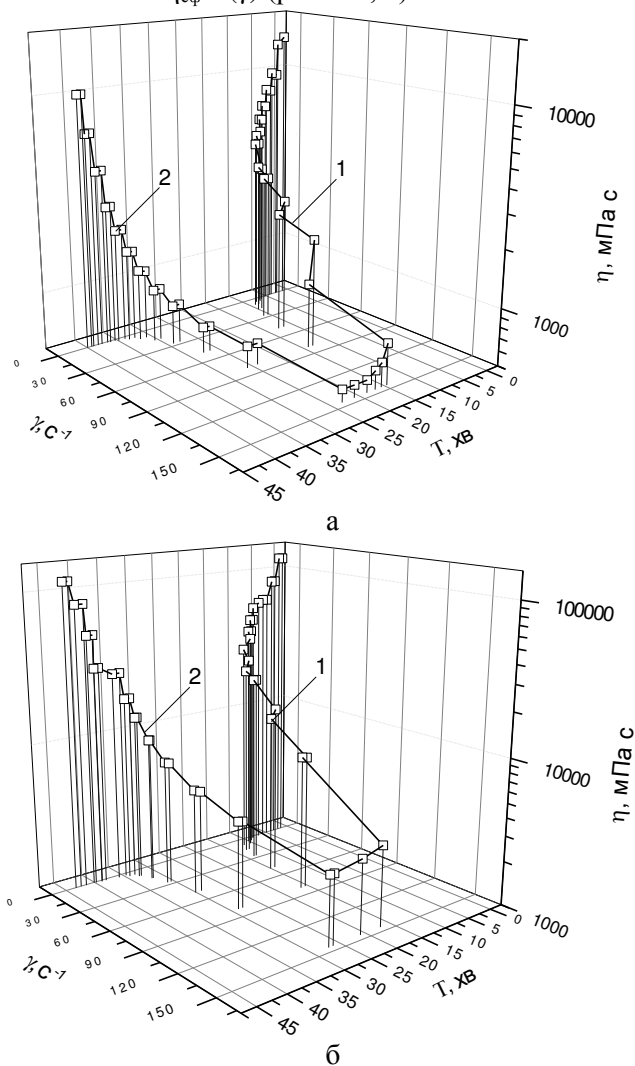


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{эф}} = f(\gamma)$
а – гель агара с содержанием сахарозы 60 %, б –
гель агара с содержанием фруктозы 60 %

Результаты экспериментальных данных представлены в таблице 1. Анализ данных свидетельствует о том, что дисахарид сахароза и моносахарид фруктоза снижают вязкость агарового геля соответственно в 2,5 и 3,1 раза.

Прочность структуры 1 % агарового геля объясняется тем, что высокая концентрация агара способствует сильной астабилизации прослойки



дисперсной среды (вода), находящейся между молекулами агара и их агрегатами, и благодаря этому осуществляется непосредственный контакт частиц дисперсной фазы, это способствует образованию наиболее прочной и одновременно хрупкой структуры агарового геля 1 % конценърации. Чем больше прослойка дисперсной среды, тем меньше число контактов дисперсной фазы, тем меньше сказывается действие молекулярных сил, обуславливающих сцепление частиц, тем менее прочна структура.

В системе с 60 % содержанием сахарозы дисперсионной средой будет раствор сахаров и сила контактов дисперсной фазы (молекул агара) ослабевает, участков сохранивших фактор устойчивости будет больше, а участков поверхности дисперсионной фазы, лишившихся фактора устойчивости будет меньше и поэтому структура агарового геля с сахарозой ослабевает. При этом коэффициент тиксотропии у таких систем существенно больше, чем у агарового геля 1% концентрации ($\lambda_m=46$ %), у геля с сахарозой равен 67 %. Коэффициент тиксотропии агарового геля с содержанием 60 % фруктозы составляет 96%, что на 30 % больше, чем у геля с таким же содержание сахарозы. Мы объясняем это меньшей эффективной вязкостью агарового геля с фруктозой (табл. 1). Более низкое значение эффективной вязкости агарового геля на фруктозе, объясняем растворимостью фруктозы, которая на 9 % больше чем у сахарозы, что влияет на вязкость раствора. Как показали исследования [6] у 60 % раствора фруктозы эффективная вязкость равна 5,3 Па·с, у раствора сахарозы такой же концентрации 7,0Па·с.

Нами были проведены исследования и определена кинетика разрушения и

восстановления структуры агаровых гелей. Степень разрушения структуры характеризуют величина α_1 , %, которая определяется по формуле [5]:

$$\alpha_1 = \frac{\eta_0 - \eta_i}{\eta_0 - \eta_m} \cdot 100\% \quad (2)$$

Степень восстановления структуры – α_2 , %, определяли по формуле предложенной авторами статьи:

$$\alpha_2 = \frac{\eta_i - \eta_m}{\eta_0^1 - \eta_m} \cdot 100\% \quad (3)$$

Где: η_i – конкретное значение эффективной вязкости в процессе восстановления или разрушения структуры в определенный момент времени.

Так как время разрушения и восстановления структуры чистого агарового геля и с содержанием сахарозы или фруктозы отличаются, то кинетику разрушения и восстановления структуры определяли по безразмерному времени – Θ . Время полного разрушения структуры 1% агарового геля равно 33 мин., с содержанием 60% сахарозы – 23 мин., с содержанием 60 % фруктозы – 26 мин., тогда $\Theta=33=23=26=1,0$. Степень разрушения и восстановления определяли соответственно через такие интервалы 0,1; 0,2; 0,3; до 1,0 (Θ).

Для анализа кинетики процессов разрушения и восстановления структуры геля, время Θ условно разделили на четыре зоны, каждой из которых соответствуют значения скорости сдвига (γ).

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Кинетика разрушения и восстановления структуры геля относительно безразмерного времени Θ

Агаровые гели с различным содержанием агара и сахаров	Уровень разрушения (восстановления) структуры, %			
	I зона $\Theta=0,00...0,25$	II зона $\Theta=0,25...0,50$	III зона $\Theta=0,50...0,75$	IV зона $\Theta=0,75...1,00$
1,0 % агара	0,0...69,0 (23,3...100)	69,0...88,0 (5,0...23,3)	88,0...97,0 (1,3...5,0)	97,0...100 (0,0...1,3)
1,0 % агара, 60 % сахарозы	0,0...62,0 (37,0...100)	62,0...73,0 (6,1...37,0)	73,0...88,0 (2,3...6,1)	88,0...100 (0,0...2,3)
1,0 % агара, 60 % фруктозы	0,0...51,0 (42,4...100)	51,0...69,0 (9,4...42,4)	69,0...85,0 (3,6...9,4)	85,0...100 (0,0...3,6)

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее интенсивное разрушение структуры геля в первой зоне ($\Theta=0,00...0,25$). У чистого 1 % агарового геля $\alpha_1=69$ %, у геля с содержанием сахарозы $\alpha_1=62$ %, у геля с

содержанием 60 % фруктозы $\alpha_1=51$ %, такое разрушение структуры происходит при скорости сдвига $\gamma=0,3...1,8\text{с}^{-1}$. Полученные данные свидетельствуют о том, что более интенсивное разрушение наблюдается у системы с большей



вязкостью неразрушенной структуры. По мере снижения вязкости неразрушенной структуры η_0 38,1; 15,0; 12,1 Па·с степень разрушения соответственно уменьшается 69>60>51 %. Степень разрушения структуры во II зоне ($\Theta=0,25\dots0,50$, $\gamma=1,8\dots5,4\text{с}^{-1}$) 1 % агарового геля составляет 88 %, с содержанием 60 % сахарозы и фруктозы соответственно 73 и 69 %, т.е. агаровые системы разрушаются менее интенсивно, соответственно на 19, 13, 18 %. В III зоне ($\Theta=0,50\dots0,75$, $\gamma=5,4\dots27,0\text{с}^{-1}$) степень разрушения 1 % агарового геля составляет 97 %, интенсивность разрушения уменьшается и составляет 9 %, степень разрушения агарового геля с сахарозой и фруктозой соответственно составляет 88 и 85 %, а интенсивность разрушения практически такая же как в зоне II. В IV зоне интенсивность разрушения структуры 1% агарового геля не велика, составляет всего 3 %, у геля с сахарозой 12 %, у геля с фруктозой 15 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что система с большей η_m разрушается интенсивнее (1 % агаровый гель), чем системы с меньшей η_m . Наименее интенсивно разрушается агаровый гель на фруктозе.

Анализ кинетики восстановления структуры агарового геля показывает, что в IV зоне с $\gamma=27,0\dots145,8\text{с}^{-1}$ структура восстанавливается незначительно, в пределах 1,3...3,6 %. Отмечена тенденция лучшего восстановления структуры агарового геля с фруктозой, такая тенденция наблюдается в IV, III, II, I зонах восстановления. В III зоне наблюдается увеличение интенсивности восстановления, но не значительное. У геля на фруктозе до 9,4 %, на сахарозе до 6,1 %, у чистого 1 % агарового геля до 5 %. Во II зоне структура восстанавливается интенсивнее, так степень восстановления у системы на фруктозе составляет 42,4 %, на сахарозе – 37 %, чистого агарового геля – 23,3 %. В первой зоне структура агарового геля с фруктозой восстанавливается то 42,4 до 100 %, геля с сахарозой с 37,0 до 100 %, чистого с 23,3 до 100 %. Полная степень восстановления, т.е.

коэффициент тиксотропии соответственно равен 96, 67, 47 %.

Заключение

Установлено, что агаровый гель обладает свойствами тиксотропии, при этом коэффициент тиксотропии агарового геля 1 % концентрации составляет 46 %. Фруктоза и сахароза ослабевают структуру агарового геля. Коэффициент тиксотропии агарового геля с 60 % сахарозы составляет 67 %, а с 60 % фруктозы – 96 %.

Степень разрушения структуры зависит от механического воздействия и времени. Отмечена тенденция, что более интенсивно разрушается структура чистого 1 % агарового геля, уже в III зоне наблюдается полное разрушение структуры ($\alpha_1=97$ %), в то время, как у агарового геля с сахарозой – 88 %, с фруктозой – 85 %.

При изучении кинетики восстановления структуры золя в гель отмечено обратную тенденцию. Агарный гель с фруктозой восстанавливает структуру на много интенсивнее, и такая тенденция отмечена во всех кинематических зонах.

Литература

- [1] Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Москва. Издательство «Химия», 1975.
- [2] Jan Mawis Thixotropy / Jan Mawis, N.J. Wagner // Advances in Colloid and Interface Science. – 2009. – №147–148. – p. 214-227.
- [3] Кузнецов О.А., Волошин Е.В., Сагитов Р.Ф. Реология пищевых масс: Учебное пособие. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. - 106 с.
- [4] Горальчук А.Б., Пивоваров П.П., Гринченко О.О. та ін. Реологічні методи дослідження сировини і харчових продуктів та автоматизація розрахунків реологічних характеристик: Навч. посібник. – Х.: Харківський держ. ун-тет харчування і торгівлі, 2006. – 63 с.
- [5] Николаев Б.А. Измерение структурно-механических свойств пищевых продуктов. Москва. Издательство «Экономика», 1964. 224 с.
- [6] Дорохович В.В. Розробка раціональних технологій діабетичних борошняних кондитерських виробів на основі фруктози: Дис.канд.техн.наук: 05.18.16. – К., 2000. – 215 с.