

УДК 641.51:637.48:66.022.36:547.458

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ  
В СИСТЕМЕ «NEA pectin : Ca<sup>2+</sup>»**

Пивоваров П.П., Пивоваров Е.П., Кондратюк Н.В., Степанова Т.М.

**Аннотация** рассмотрены химические взаимодействия, происходящие в процессе гелеобразования в системе на основе низкоэтерифицированного амидированного пектина и свободных ионов кальция, источником которых является порошок яичной скорлупы.

**Ключевые слова:** кальций; яичная скорлупа; низкоэтерифицированный амидированный пектин; гелеобразование; комплексообразование.

**STUDY OF GELLING IN THE SYSTEM OF «NEA pectin : Ca<sup>2+</sup>»**

Pivovarov P.P., Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V., Stepanova T.M.

**Аннотация** The chemical interactions occurring in the process of gelation in a system based on low-esterified pectin and amidated free calcium ions, the source of which is the egg shell powder.

**Ключевые слова:** calcium; egg-shell; low-esterified and amidated pectin; gelation, complexation

**Введение.** Увеличение интереса к компьютеризации и автоматизации условий трудовой деятельности человека, существенно снижает уровень его физической активности, что, в свою очередь, требует пересмотра пищевого рациона в сторону оптимизации баланса между энергопотреблением организма и калорийностью пищи [1]. Исходя из существующего сырьевого набора, питание становится избыточно калорийным и приводит не только к нарушениям обменных процессов, но, также, и к ряду заболеваний – ожирение, сахарный диабет, сердечная недостаточность.

Согласно классическим канонам принятия пищи, сладкие блюда являются позитивным (в психологическом и физиологическом аспектах) завершением любой трапезы [2]. Однако, высокая энергетическая ценность значительно снижает уровень их потребления, что приводит к ряду нервных расстройств, связанных с неудовлетворением процесса принятия пищи из-за ощущения незавершенности.

Таким образом, решение вышеобозначенной проблемы приобретает актуальность и диктует необходимость создания низкокалорийных сладких блюд с повышенной биологической и пищевой ценностью.

Как известно, большинство сладких блюд создаются посредством образования гелей или эмульсий. В первом случае носителем большого числа калорий выступает желатин, во втором – жир. Калорийность десертной продукции, созданной по эмульсионному типу, снизить более проблематично, чем продукции гелеобразной.

На сегодняшний день, особенной популярностью пользуются блюда на основе полисахаридов, которые способны формировать гель и при этом не вырабатывать большого числа калорий при усвоении в организме человека. Однако, принципы гелеобразования в системе полисахаридов недостаточно изучены, поскольку требуют глубокого понимания химических взаимодействий между участниками процесса. Сложность заключается в неоднородности качественного и количественного состава полисахаридов, возникающей из-за природы их происхождения и факторов формирования полисахаридных цепочек в природном сырье. Также большой сложностью является понимание конформационных превращений, возникающих в поле обводнённых полисахаридных цепочек в присутствии химически активных центров связывания, которыми выступают свободные ионы металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Наибольший интерес, из представленного спектра химически активных центров, представляют полисахаридные гели пектина, образованные посредством комплексообразования в присутствии ионов кальция.

**Цель работы** – исследование процесса гелеобразования в системе «NEA pectin :  $\text{Ca}^{2+}$ » для получения низкокалорийных пищевых композиций с последующим их использованием в сладких блюдах.

**Материалы и методы исследования.** Низкоэтерифицированный амидованный цитрусово-яблочный пектин «NECJ-A1» (производитель: «PEKTOWIN» Sp.z o.o.,  $w_{\text{сух.в-в}} \geq 90\%$ ), кислота лимонная, сахар белый кристаллический, вода питьевая подготовленная. Изучение физико-химических показателей гелеобразных систем осуществлялось согласно стандартных методик, сравнительный органолептический анализ был проведен методом органолептической оценки.

Для подтверждения термодинамического преимущества образования комплекса кальция с остатками галактуровой кислоты в составе пищевых систем было проведено квантово-химическое моделирование с использованием метода РМ6 [3]. Результаты квантово-химического моделирования были сопоставлены с результатами исследования термодинамического равновесия в системе «NEA pectin :  $\text{Ca}^{2+}$ », которые осуществлялись по методике проведения прямой калориметрии.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Одним из путей решения данной проблемы является создание продукции, которая по органолептическим показателям должна оставаться привычной для потребителя и при этом иметь низкую калорийность. Таким образом, в работах [4, 5] были освещены предложения по созданию желе на плодово-ягодной и цитрусовой основе с альтернативной технологической заменой желатина, который является достаточно калорийным студнеобразователем, на пектин, учитывая его способность образовывать ионотропные гели в присутствии свободных ионов кальция.

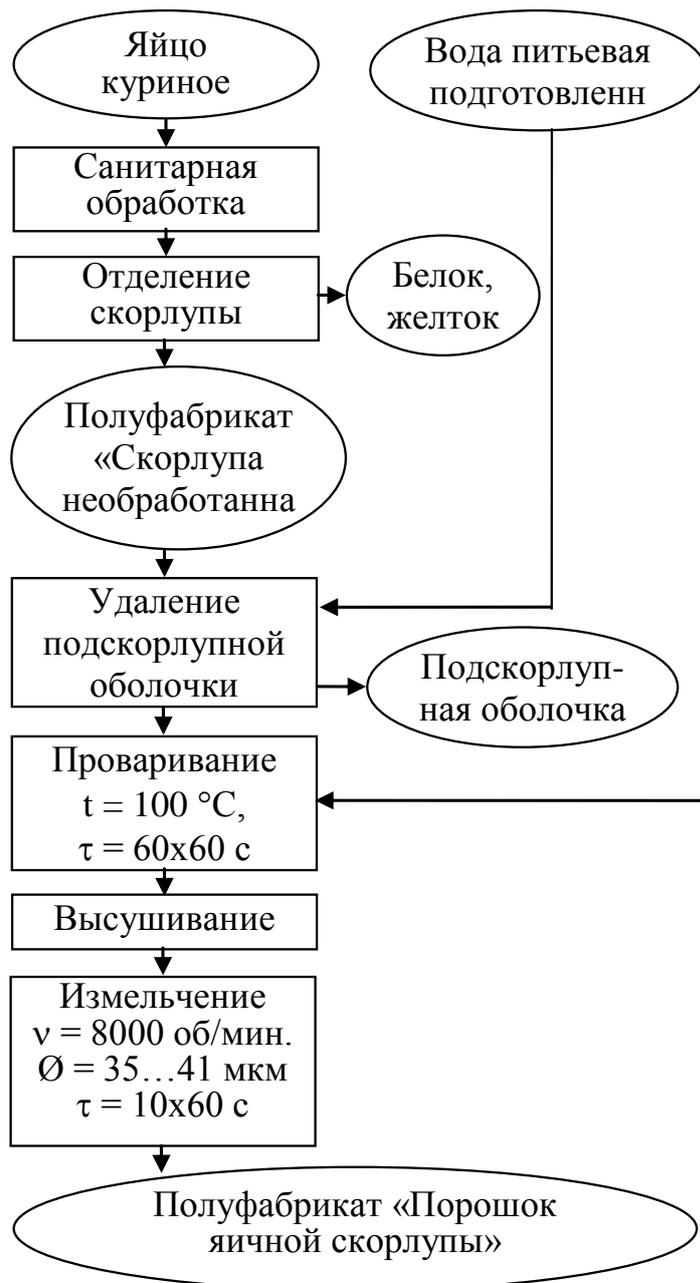


Рис. – 1 Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

Далее, под струей воды скорлупа была освобождена от подскорлупной оболочки, проварена при слабом нагреве и, после извлечения из варочной среды, обсушена на воздухе. Подготовленное таким образом сырьё было измельчено на дисмембраторе [6] до размера частиц 35...41 мкм, что являлось достаточным для того, чтобы не быть распознанными чувствительными зонами языка.

Для проверки степени безопасности, полученный полуфабрикат был исследован на микробиологическую чистоту (табл. 1)

На первом этапе исследования была создана система «NEA pectin : Ca<sup>2+</sup>», в состав которой входили низкоэтерифицированный амидированный пектин и ионы кальция, извлеченные из порошка яичной скорлупы ультра мелкого помола путём химических взаимодействий между ионами металла и остатками галактуроновых кислот.

Разработка технологии полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» для последующего использования его в системе «NEA pectin : Ca<sup>2+</sup>» осуществлялась с соблюдением условий безопасности и органолептической привлекательности полуфабриката в готовом продукте.

Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» [4] представлена на рис. 1., из которого видно, что процесс изготовления начинается с полной санитарной обработки сырья, согласно СанПиН 42-123-5774-91.

Таблица 1 – Микробиологические показатели безопасности полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

Наименование показателей	Значение	Метод контроля
Количество МАФАМ, КОЕ в 1 г, не более	Не более $5 \times 10^4$	ГОСТ 10444.15
БГКП (колиформы), в 0,1 г	не обнаружено	ГОСТ 30518
Патогенные микроорганизмы, в т. ч. бактерии рода <i>Salmonella</i> , в 25 г	не обнаружено	ИН№ 1135(4) ДСТУ EN 12824
Плесневые грибы, КОЕ в 1 г, не более	До $1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Дрожжи, КОЕ в 1 г, не более	До $1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Плесени, КОЕ/г	До $1 \times 10^2$	ГОСТ 4.24.3.5 ГОСТ 11293

Результаты, приведенные в табл. 1., позволяют судить о безопасном применении данного полуфабриката в питании.

Для придания органолептической привлекательности, в технологическом моделировании были использованы кислота лимонная (0,13...0,16%) и сахар кристаллический (16%).

В основу разработки технологии было положено химическую активность ионов кальция, которая возникает в момент его попадания в сетку высокомолекулярного раствора низкоэтерифицированного амидированного пектина. По сравнению с обычными низкоэтерифицированными пектинами, амидированные обладают рядом преимуществ, которые становятся в пользу гелеобразования. Во-первых, образуются термообратимые гели. Во-вторых, система приобретает тиксотропность, благодаря свойствам амидированных пектинов. В-третьих, системе присуща толерантность к широкому диапазону концентраций ионов кальция даже при их низкой концентрации (0,025 %).

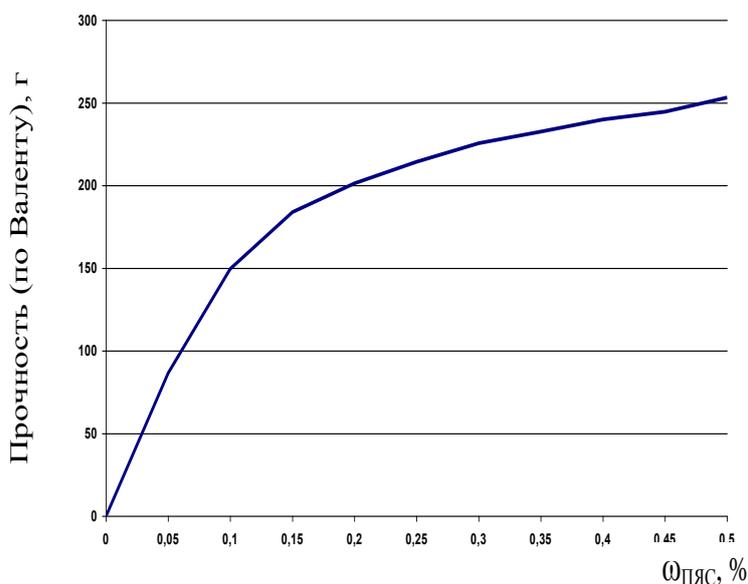


Рис. 2 – Зависимость прочности студней на основе пектина от содержания порошка яичной скорлупы

Для разработки технологии был выбран именно низкоэтерифицированный амидированный пектин «NEA pectin», поскольку он более высокочувствителен к свободным ионам кальция, по сравнению с обычным низкоэтерифицированным пектином, что, в свою очередь, требует меньшей концентрации минерального компонента для гелеобразования, что, прогнозировано, будет способствовать лучшему усвоению пищевой системы в организме человека.

На рис. 2 показана зависимость прочности таких гелей от концентрации порошка яичной скорлупы в исследуемой системе.

Из рис. 2 видно, что с увеличением кальцийсодержащего компонента, прочность системы также увеличивается, однако, следует отметить, что по органолептическим показателям есть ограничения.

Таким образом, в ходе органолептического анализа было установлено, что необходимое количество кальция которое позволит получить органолептически привлекательные образцы, содержится в диапазоне 0,025...0,4 % порошка яичной скорлупы.

Полученные гели имели свойственный для желатиновых студней стекловидный излом. В ходе наблюдений, полученных во время эксперимента следует отметить, что низкое содержание кальция позволяет получить прозрачные упругие гели, не склонные к быстрому синерезису. Однако, с увеличением количества минерального компонента в системе, хотя и наблюдалось увеличение силы, выдерживающей нагрузку, но при этом гели становились более грубыми и ломкими.

На рис. 3 приведена модель комплекса кальция с четырьмя остатками галактуроновой кислоты, полученная путём квантово-химического моделирования методом РМ6.

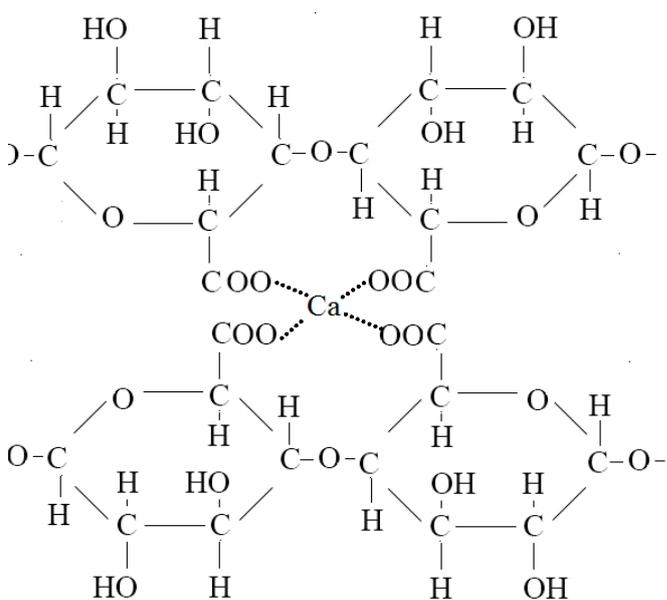


Рис 3. – Модель устойчивого комплекса кальций галактуроната

Связь в системе «NEA pectin :  $Ca^{2+}$ » носит ионный характер. Равномерно распределенная сила связи между четырьмя остатками галактуроновых кислот разрушается, в результате попадания системы в кислую среду (желудочный сок), что приводит к высвобождению ионов  $Ca^{2+}$  для дальнейшей их усвояемости организмом человека.

В ходе эксперимента были также установлены сроки и условия хранения полученных образцов ( $t = +4...8$  °С,  $\tau = 3...4$  сут.). Срок хранения в закрытом виде, на данный момент уточняются.

### Заключение

Таким образом, было установлено, что полученные гели на основе системы «NEA pectin :  $Ca^{2+}$ » с использованием порошка яичной скорлупы, как источника кальция, в диапазоне 0,025...0,4 %, имеют хорошие органолептические показатели и могут выступить низкокалорийной альтернативой желатиновым гелям.

Также было доказано, что реализация свойств системы «NEA rectin : Ca<sup>2+</sup>» будет происходить в подкисленных пищевых средах. Для этого было предложено использование цитрусового и/или плодово-ягодного сырья.

Путём проведения прямой калориметрии были подтверждены тепловые эффекты моделей комплекса кальция с галактуронатами, полученные в ходе квантово-химического моделирования. Разница между тепловыми эффектами составила 3%, что подтверждает правильность результатов квантово-химического моделирования.

Таким образом, работы в этом направлении можно считать весьма перспективными.

### Список литературы

1. Павлоцька Л.Ф., Дуденко Н.В. Основи фізіології, гігієни харчування та проблеми безпеки харчових продуктів Навчальний посібник. - Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. - 441 с.
2. Фурс И.Н. Технология производства продукции общественного питания Учеб. пособие / И. Н. Фурс. — Мн.: Новое знание, 2002. — 799 с.
3. A DFT Study of the Complexation of Alginic Acid with Ca<sup>2+</sup> Ions / S. I. Okovytyu, P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N.V. Kondratjuk et al. // 10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry, 23 April 2010 : materials. - Jackson : Jackson State University, 2010.
4. Перспективи використання цитрусових плодів у складі гелеподібної десертної продукції на основі системи «альгінат натрію – пробіотичні мікроорганізми» / П.П. Пивоваров, Є.П. Пивоваров, Н.В. Кондратюк, Т.М. Степанова // Збірник наукових праць ОНАХТ, вип. 44, Т.2. 2013. С. 118-121.
5. Перспективы использования яичной скорлупы в технологии сладких блюд на основе пектина / Е.П. Пивоваров, Н.В. Кондратюк, Т.М. Степанова // Збірник наукових праць. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х.: НТУ «ХП» - 2014 № 17. – С.175-180. (включено у довідник періодичних видань бази даних «Ulrich's Periodicals Directory» (New Jersey, USA))
6. А/с №1126321, кл. В 02 С 13/22 Дисмембратор / А.В. Браславский, Ф.Е. Максимов, Н.И. Рассказов, А.И. Рыбалка, А.И. Макаров, А.Д. Агеенков (СССР) – заявл. 18.03.83; опубл. 30.11.84, Бюл. №44 – 1984.

### References

1. Pavloc'ka L.F., Dudenko N.V. *Fundamentals of physiology, nutrition and food safety problems*. Sumy: VTD “Universitets'ka kniga”, 2007. P. 441.
2. Furs I.N. *Technology of production of products catering*. Minsk: Novoe znanie, 2002. P. 799.
3. Okovytyu S.I., Pivovarov P.P., Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V et al. *10th Southern School on Material Science and Computational Chemistry*. 23 April 2010.
4. Pivovarov P.P., Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V., Stepanova T.M. *Collected Works of ONAFT*. V. 2, 2013: PP. 118-121.

5. Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V., Stepanova T.M. *Collected Works. Series: New solutions in modern technologies*. V. 17, 2014: PP. 175-180.
6. Braslavskij A.V., Maksimov F.E., Rasskazov N.I., Ribalka A.I., Makarov A.I., Ageenkov A.D. (1984) *Dismembrator. Certificate of authorship o USSR* №1126321, kl. B 02 C 13/22, st. 18.03.83, publ. 30.11.84.

**Пивоваров Павел Петрович**, доктор технических наук, профессор,  
Харьковский государственный университет питания и торговли, д. 333,  
ул. Клочковская, г. Харьков, 61051, Украина  
[pcub@ukr.net](mailto:pcub@ukr.net)

**Пивоваров Евгений Павлович**, доктор технических наук, доцент,  
Харьковский государственный университет питания и торговли, д. 333, ул.  
Клочковская, г. Харьков, 61051, Украина  
[pcub@ukr.net](mailto:pcub@ukr.net)

**Кондратюк Наталия Вячеславовна**, кандидат технических наук,  
Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара, пр. Га-  
гарина, 72, г. Днепропетровск, 49050, Украина  
[kondratjuk\\_nata@mail.ru](mailto:kondratjuk_nata@mail.ru)

**Степанова Татьяна Михайловна**, Сумский национальный аграрный  
университет, д. 160, ул. Г. Кондратьева, г. Сумы, 40021, Украина  
[stepan\\_01@i.ua](mailto:stepan_01@i.ua)

#### **DATA ABOUT THE AUTHOR**

**Pivovarov Pavel Petrovich**, Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Kharkov State University of Food Technology and Trade, 333,  
Klochkovskaja st, Kharkov, 61051, Ukraine.  
[pcub@ukr.net](mailto:pcub@ukr.net)

**Pivovarov Evgenij Pavlovich**, Ph.D., Associate Professor,  
Kharkov State University of Food Technology and Trade, 333,  
Klochkovskaja st, Kharkov, 61051, Ukraine.  
[pcub@ukr.net](mailto:pcub@ukr.net)

**Kondratjuk Natalija Vjacheslavovna**, Ph.D., Associate Professor,  
Dnepropetrovsk National University Oles Honchar, pr. Gagarina, 72, Dne-  
propetrovsk, 49050, Ukraine.  
[kondratjuk\\_nata@mail.ru](mailto:kondratjuk_nata@mail.ru)

**Степанова Татьяна Михайловна**, Sumy National Agrarian University,  
160, Gerasima Kondrat'eva st, Sumy, 40021, Ukraine  
[stepan\\_01@i.ua](mailto:stepan_01@i.ua)