

УДК 637.358.073:539.376

П.В. Гурський, к.т.н., доцент (ХНТУСГ, Харків)

Т.І. Маренкова, здобувач (СНАУ, Суми)

Д.О. Бідюк, к.т.н., ст.викладач (ХНТУСГ, Харків)

Ф.В. Перцевий, д-р техн. наук, проф. (ХДУХТ, Харків)

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ СОЛЕЙ КАЛЬЦІЮ ТА КАЛІЮ РІЗНОЇ ПРИРОДИ НА МІЦНІСТЬ ГЕЛІВ КАППА-КАРАГІНАНУ

Досліджено вплив деяких органічних та мінеральних солей кальцію та калію на міцність гелів каппа-карагінану. Встановлено вплив масової концентрації окремих солей кальцію на міцність гелів з різним вмістом каппа-карагінану. Обґрунтовано масову концентрацію деяких солей кальцію для використання їх у складі желе для солодких та солоних страв на основі каппа-карагінану.

Ключові слова: каппа-карагінан, міцність гелю, гелеутворення, синерезис, солі кальцію та калію.

Вступ. Важливим завданням у зростанні рівня споживання желейної продукції є раціональне використання гелеутворювачів, регулювання структурно-механічних властивостей готової продукції, розширення асортименту та зниження собівартості.

Розробка желейної продукції з раціональними витратами гелеутворювачів є актуальним завданням з огляду на те, що вітчизняні виробники в класичних технологіях використовують не дешеві імпортовані гелеутворювачі (агар, карагенани, фуцеларан, пектини, желатин). Одними із поширених гелеутворювачів, який використовується у складі желейної продукції є група карагінанів, зокрема каппа-карагінан. Важливим кроком у цьому напрямку є якісна зміна його функціональних властивостей шляхом дії речовин-синергістів.

Аналіз літературних джерел та постановка проблеми. Застосування каппа-карагінану у складі харчових продуктів різноманітне завдяки широкому спектру його функціонально-технологічних властивостей [1-4]. Важливою його функціональною властивістю є здатність до гелеутворення, на чому засновано його використання в технології різних видів желейної продукції для харчової промисловості та ресторанного господарства [1-7].

За хімічною будовою каппа-карагінан являє собою гетерополісахарид червоних морських водоростей, що складається з ланок 1,3-зв'язаного галактоза-4-сульфату (25...30%) та 1,4-зв'язаної 3,6-ангідрогалактози (28...35%) [1-4]. Цей полісахарид утворює щільний, термозворотний та міцний гель. Однак гелі на його основі мають і ряд відомих недоліків, серед яких – синерезис, крихка консистенція, невелика міцність [1-4], що є небажаним та має негативний вплив на якість та строки зберігання готової желейної продукції.

Для усунення цих недоліків, як правило, використовують солі різної природи (кальцієві та калієві), а також інші речовини білково-полісахаридної природи, що виявляють з каппа-карагінаном синергетичний ефект (молочні білки, желатин, камедь ріжкового дерева, ксантан, пектин тощо) [1-4].

Найбільш міцні гелі каппа-карагенан дає в присутності іонів Ca^{2+} та K^+ . Однак, іони Ca^{2+} роблять гелі каппа-карагінану крихкими, а іони K^+ – еластичними [1-4].

Існує декілька моделей гелеутворення каппа-карагенану, серед який найбільш відомі: двостадійна, «доменна» модель, запропонована David A. Rees [8], а також альтернативна модель, запропонована Smidsrod O. [9]. В обох моделях спіралізація макромолекул каппа-карагінану за рахунок утворення водневих зв'язків розглядається як первинний процес, що веде до гелеутворення. Функція іонів металів, що сприяють гелеутворенню, зокрема Ca^{2+} та K^+ , зводиться до промотування спіралізації та участю у формуванні контактів між спіралізованими ділянками макромолекул.

Вважається, що гідратовані іони K^+ можуть проникати у подвійні спіралі макромолекул та стабілізувати їх. При цьому спорідненість іонів K^+ до сульфатованих груп достатньо висока, чим пояснюється підвищення чутливості каппа-карагінану до іонів K^+ з підвищенням вмісту 3,6-ангідрогалактози [3, 8, 9].

Іони Ca^{2+} у свою чергу здатні утворювати мостики між сусідніми подвійними спіралями за допомогою електростатичних зв'язків між сусідніми сульфатними групами та за рахунок цього підвищувати міцність гелю [1, 8, 9].

Отже, гелеутворювальну здатність каппа-карагінану та міцність структури гелів на його основі можна підвищити шляхом введення в рецептурну суміші різних солей, що є джерелами іонів Ca^{2+} та K^+ . Це дозволить не тільки заощадити певну кількість каппа-карагінану як дорогоцінну сировину, але й отримати структуру із наперед заданими структурно-механічними властивостями, не погіршуючи при цьому якість готової желевної продукції, спростити технологію виробництва, знизити собівартість желевної продукції [1-4].

Таким чином, вивчення міцності гелів на основі каппа-карагінану з якісно зміненими функціональними властивостями обумовлює актуальність обраного напрямку досліджень.

Мета і задачі дослідження. Метою експериментальних досліджень було:

– вивчення впливу фіксованої масової концентрації деяких органічних та мінеральних солей кальцію та калію на міцність гелів з фіксованим вмістом каппа-карагенану;

– встановлення впливу масової концентрації окремих солей кальцію на міцність гелів з різним вмістом каппа-карагенану;

– вибір, обґрунтування виду та масової концентрації солей кальцію для використання їх у складі желе для солодких та солоних страв на основі каппа-карагінану.

Матеріали та методи дослідження. Вивчення впливу масової концентрації солей різної природи на міцність гелів каппа-карагенану проводили у два етапи. На першому етапі готували гелі каппа-карагінану з його масовою концентрацією 0,6% та різними солями – 0,3%. На другому етапі

досліджували вплив масової концентрації окремих солей кальцію від 0,1 до 0,5% на гелі каппа-карагенану з його вмістом від 0,6 до 1,0%.

Для приготування гелів каппа-карагенану підготовлювали розчини цього полісахариду та розчини відповідних солей з урахуванням їх однакової кінцевої концентрації у готовому гелі.

Для приготування розчину каппа-карагінану підготовлену наважку полісахариду заливали водою з температурою 20...25°C, залишали для набрякання протягом (15...20)×60 с. Після чого суміш розчиняли на водяній лазні. Отриманий розчин охолоджували до температури 50...60°C.

Для приготування розчину солей готували їх наважки та розчиняли у воді (табл. 1, № 2, 6-11) чи розчині лимонної кислоти з концентрацією 50% (табл. 1, № 3-5). Розчин лимонної кислоти брали у кількості 2% від маси готового гелю (табл. 1). Суміші солей (табл. 1, № 12-14) розчиняли відповідно як вищенаведені.

Таблиця 1

Характеристика харчових добавок – солей кальцію та калію [9]

№ з/п	Назва солі	Хімічна формула	Концентрація солі, %	Індекс харчової добавки
1	Контроль (без солі)	–	–	–
2	Кальцій молочнокислий	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$	0,3	E327
3	Кальцій лимоннокислий 4-водний ¹	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,3	E333
4	Кальцій фосфорнокислий 2-заміщений 2-водний ¹	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,3	E341
5	Кальцій фосфорнокислий 3-заміщений ¹	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0,3	E341
6	Кальцій хлористий	CaCl_2	1,0 ²	E509
7	Калій лимоннокислий 3-заміщений 1-водний	$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,3	E332
8	Калій фосфорнокислий 1-заміщений	KH_2PO_4	0,3	E340
9	Калій фосфорнокислий 2-заміщений	K_2HPO_4	0,3	E340
10	Калій фосфорнокислий 4 заміщений	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,3	E450
11	Калій хлористий	KCl	0,3	E508
12	Калій лимоннокислий 3-заміщений 1-водний	$\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,3	E332
	Кальцій лимоннокислий 4-водний ¹	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,3	E333
13	Калій фосфорнокислий 1-заміщений	KH_2PO_4	0,3	E340
	Кальцій молочнокислий	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$	0,3	E327
14	Калій хлористий	KCl	0,3	E508
	Кальцій хлористий	CaCl_2	1,0 ²	E509

¹ – для розчинення солей було використано 50%-й розчин лимонної кислоти у кількості 2%.

² – у якості харчової добавки було використано розчин CaCl_2 з його концентрацією 2,8%.

До охолодженого розчину каппа-каррагенану додавали розчин відповідної солі, ретельно перемішували, розливали у п'ять стаканчиків та залишали для структуроутворення на 4 год. за температури 20°C.

Вимірювання міцності отриманих гелів проводили за стандартною методикою за допомогою приладу Валента, маса рухомої системи якого становила 107 г, а швидкість збільшення навантаження – 10-12 г/с [11].

Дослідження міцності гелів проводили у п'яти повтореннях з наступним розрахунком середнього арифметичного та довірчого інтервалу з використанням критерію Ст'юдента при надійній імовірності 0,95. При цьому відносна помилка складала не більше 5%. Міцність драглю виражали у грамах.

Результати досліджень. Відомо, що для виготовлення желе для солодких та солоних страв у ресторанному господарстві класичним гелеутворювачем є желатин [12]. Для встановлення діапазонів міцності для желе з використанням каппа-карагінану, досліджували міцність гелів на основі желатину з його концентрацією від 2,0 до 4,5% (рис.1). Слід підкреслити, що згідно зі Збірником рецептур [12] для солодких страв з драглеподібною структурою (з вмістом цукру до 16%) концентрація желатину в рецептурі складає в межах $3,00 \pm 0,25\%$, для солоних страв (з вмістом кухонної солі до 2%) – в межах $4,00 \pm 0,25\%$.

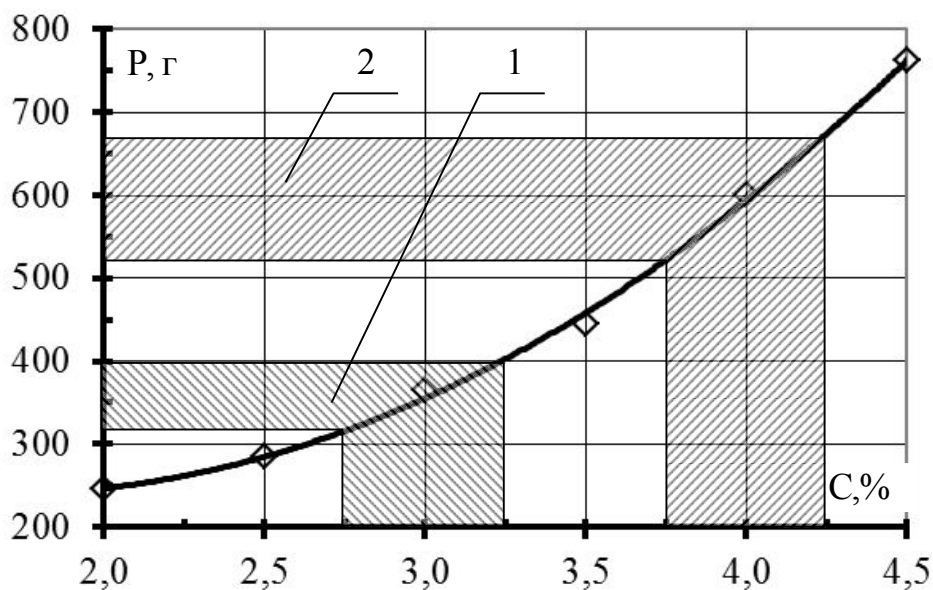


Рис. 1. Залежність міцності гелів желатину від його концентрації: 1 – раціональний діапазон міцності гелю з концентрацією желатину $3,00 \pm 0,25\%$ для солодких страв, 2 – раціональний діапазон міцності гелю з концентрацією желатину $4,00 \pm 0,25\%$ для солоних страв

Встановлено, що за концентрації желатину $3,00 \pm 0,25\%$ міцність структури гелю складає 360 ± 40 г, а за концентрації желатину $4,00 \pm 0,25\%$ – 600 ± 80 г.

Експериментально доведено (рис.2), що вплив солей кальцію та калію різної природи на міцність гелів каппа-карагінану має різний характер та залежить від виду та природи солі, яка обумовлює різну ступіть дисоціації та

комплексоутворення іонів Ca^{2+} та K^+ у розчинах солей. Взагалі додавання вибраних солей сприяло підвищенню міцності гелів каппа-карагінану на 199,0...332,3% у порівнянні з контролем (рис. 2, поз. 1), тобто від $159,8 \pm 6,2$ г до $(318,4 \pm 12,7 \dots 531,6 \pm 20,2)$ г. За здатністю підвищувати міцність гелів каппа-карагенану солі та їх суміші було розташовано у певному порядку (рис. 2).

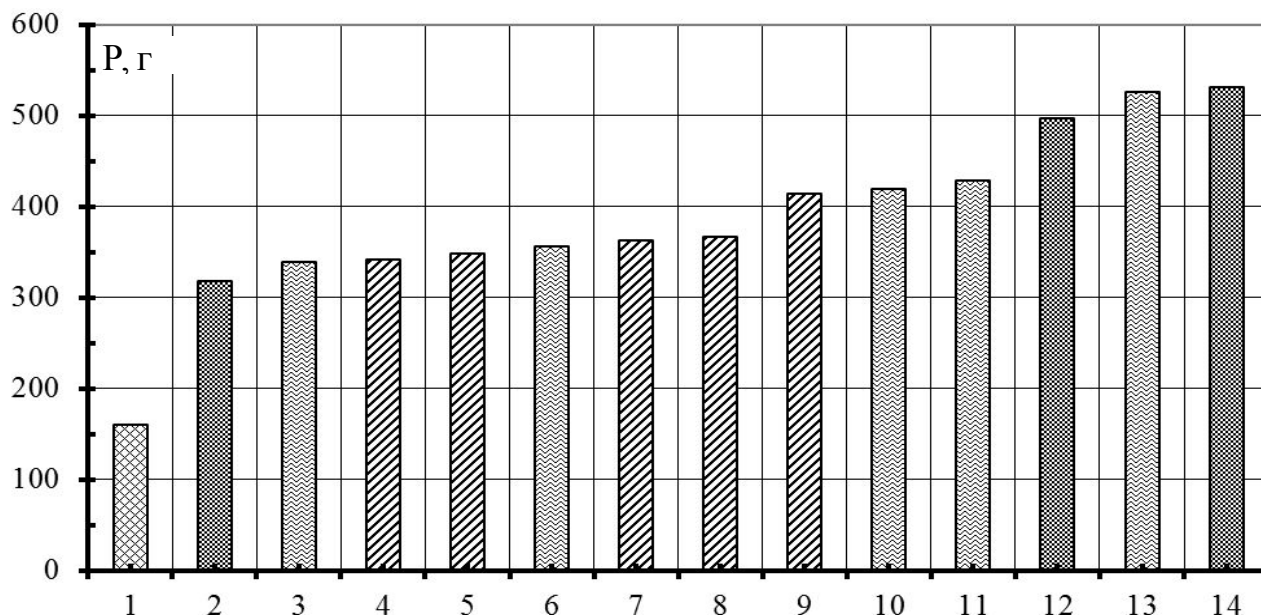


Рис. 2. Міцність гелів за концентрації каппа-карагінану 0,6% з різними солями кальцію (4 – $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 5 – CaCl_2 , 7 – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 8 – $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$, 9 – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), калію (3 – $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 6 – $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10 – KH_2PO_4 , 11 – K_2HPO_4 , 13 – KCl) за їх концентрації 0,3% та їх сумішами (2 – $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 12 – $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$, 14 – $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$)

За результатами досліджень (рис. 2) встановлено, що необхідну міцність желе для солодких страв можуть забезпечити гелі за вмісту каппа-карагінану 0,6% з додаванням всіх солей кальцію та калію, а також їх суміші. Але при застосуванні калієвих солей спостерігається синерезис, що узгоджується з відомими літературними даними [1-4, 8, 9].

В подальших дослідженнях для встановлення впливу концентрації солей на міцність драглів з різним вмістом каппа-карагінану було обрано кальцій лимоннокислий 4-водний (рис. 3), кальцій молочнокислий (рис. 4), кальцій фосфорнокислий 2-заміщений 2-водний (рис. 5) та кальцій фосфорнокислий 3-заміщений (рис. 6), які можуть забезпечити підвищення міцності гелю каппа-карагінану в необхідних межах для солодких та солоних страв відповідно 360 ± 40 г та 600 ± 70 г.

Доведено (рис. 3), що необхідна міцність гелів забезпечується: для солодких страв – за вмісту каппа-карагінану 0,6% з додаванням кальцію лимоннокислого 4-водного в кількості 0,07...0,32%, для солоних страв – за вмісту каппа-карагінану 0,8% з додаванням кальцію лимоннокислого 4-водного 0,05...0,28%.

Аналізом даних впливу вмісту кальцію молочнокислого на міцність гелів каппа-карагінану встановлено (рис. 4), що для забезпечення необхідної міцності желе потрібна дещо більша концентрація цієї солі у порівнянні з кальцієм лимоннокислим 4-водним. Встановлено (рис. 4), що за вмісту каппа-карагінану 0,6% міцність гелів для солодких страв та за вмісту каппа-карагінану 0,8% міцність гелів для солоних страв забезпечується внесенням кальцію молочнокислого відповідно 0,08...0,20% та 0,04...0,30%.

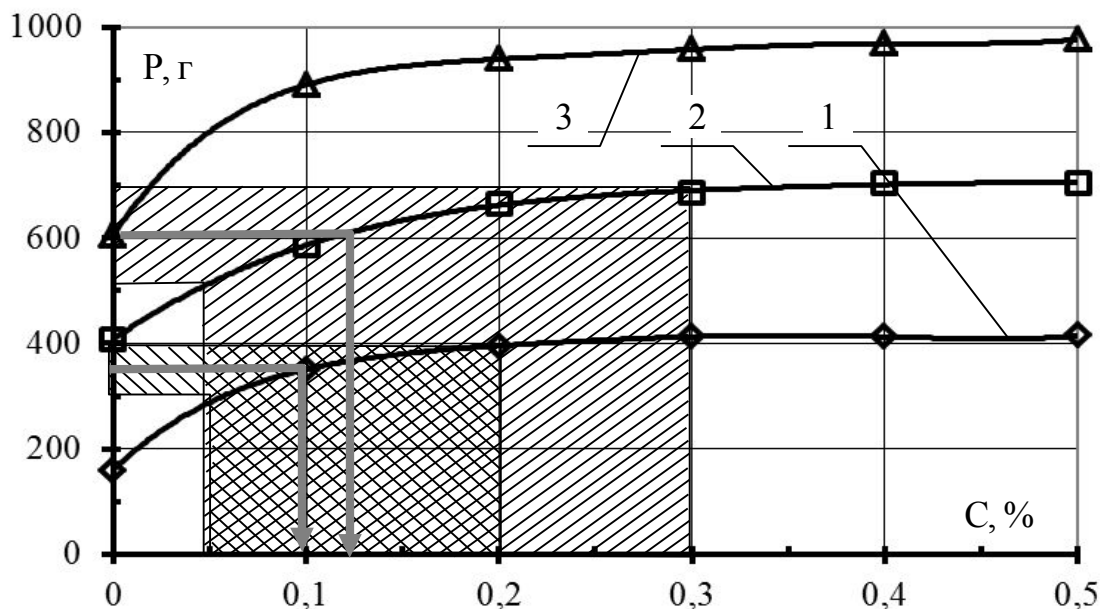


Рис. 3. Залежність міцності гелів із вмістом каппа-карагінану 1 – 0,6%, 2 – 0,8%, 3 – 1,0% від концентрації кальцію лимоннокислого 4-водного

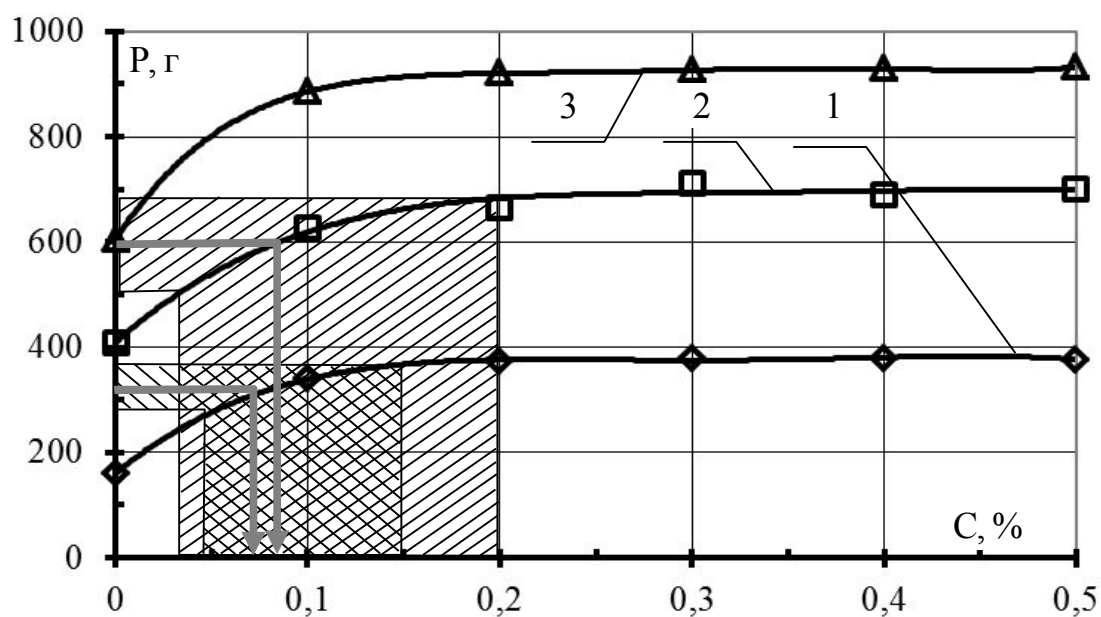


Рис. 4. Залежність міцності гелів із вмістом каппа-карагінану 1 – 0,6%, 2 – 0,8%, 3 – 1,0% від концентрації кальцію молочнокислого

Збільшення міцності гелів каппа-карагінану спостерігається у присутності кальцію фосфорнокислого 2-заміщеного (рис. 5) та кальцію фосфорнокислого 3-заміщеного (рис. 6).

Встановлено (рис. 5), що необхідну міцність гелів можливо забезпечити: для солодких страв за вмісту каппа-карагінану 0,6% та для солоних страв за вмісту каппа-карагінану 0,8% при додаванні кальцію фосфорнокислого 2-заміщеного 2-водного в кількості відповідно 0,12...0,50% та 0,07...0,50%.

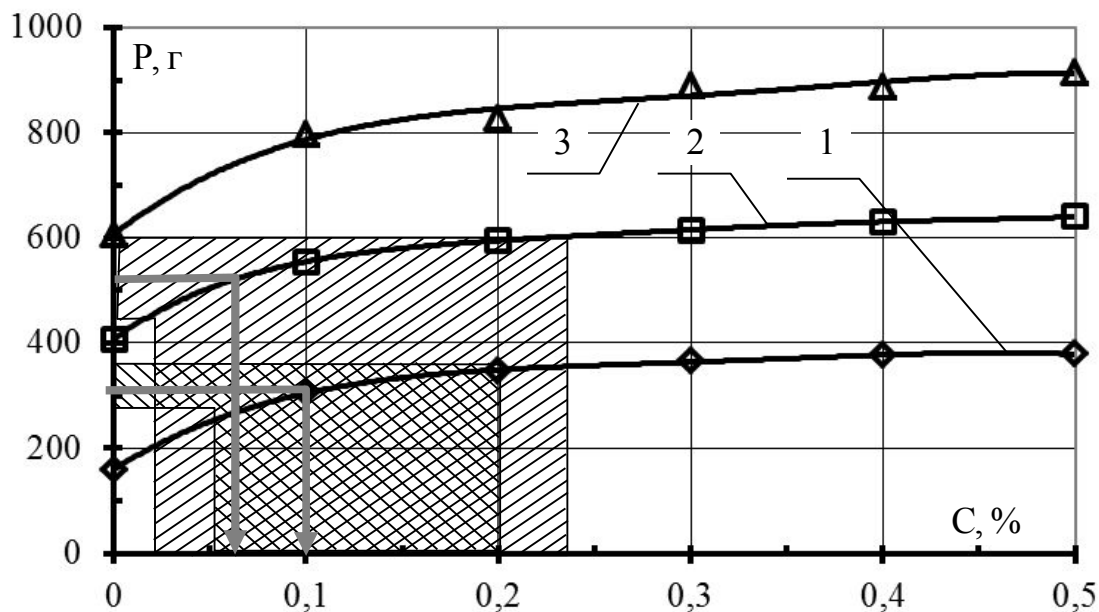


Рис. 5. Залежність міцності гелів із вмістом каппа-карагінану 1 – 0,6%, 2 – 0,8%, 3 – 1,0% від концентрації кальцію фосфорнокислого 2-заміщеного 2-водного

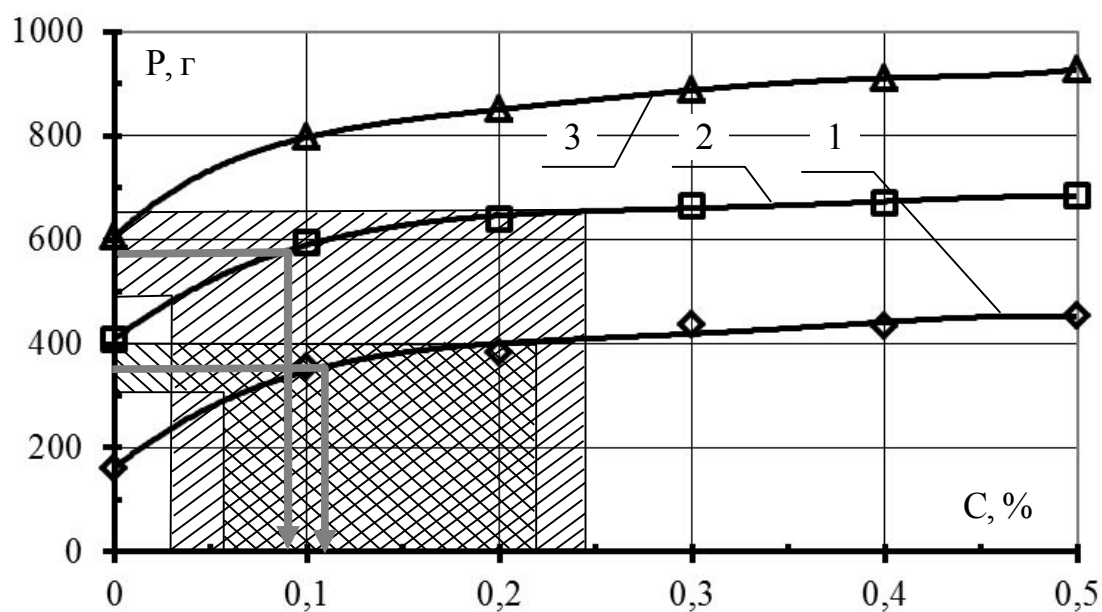


Рис. 6. Залежність міцності гелів із вмістом каппа-карагінану 1 – 0,6%, 2 – 0,8%, 3 – 1,0% від концентрації кальцію фосфорнокислого 3-заміщеного

Аналізом даних (рис. 6) встановлено, що для забезпечення необхідної міцності гелів: для солодких страв за вмісту каппа-карагінану 0,6% та для солоних страв за вмісту каппа-карагінану 0,8% можливо при додаванні кальцію фосфорнокислого 3-заміщеного в кількості відповідно 0,07...0,19% та 0,05...0,42%.

При використанні в технології желе на основі каппа-карагінану вказаного переліку солей, що містять іони кальцію, за динамікою росту міцності (рис. 3-6) їх можна розташувати у такій послідовності: кальцій фосфорнокислий 3-заміщений → кальцій лимоннокислий 4-водний → кальцій молочнокислий → кальцій фосфорнокислий 2-заміщений (табл. 2).

Таблица 2

Раціональні концентрації солей кальцію

Найменування солі	Раціональна концентрація солі для забезпечення міцності структури желе (рис. 1), %	
	для солодких страв, за концентрації каппа-карагінану 0,6%	для солоних страв, за концентрації каппа-карагінану 0,8%
Кальцій лимоннокислий 4-водний	0,07...0,32	0,05...0,28
Кальцій молочнокислий	0,08...0,20	0,04...0,30
Кальцій фосфорнокислий 2-заміщений 2-водний	0,12...0,50	0,07...0,50
Кальцій фосфорнокислий 3-заміщений	0,07...0,19	0,05...0,42

Аналізуючи отримані дані (табл. 2), можна стверджувати, що з технологічної точки зору найпростіше використовувати кальцій молочнокислий, що має найменшу необхідну концентрацію для солодких та солоних страв відповідно 0,08...0,20% та 0,04...0,30% та не потребує спеціальних умов розчинення.

Висновки. Отже, експериментально встановлено, що для гелів для солодких страв забезпечення необхідної міцності структури гелів можливо за умови використання каппа-карагінану за концентрації 0,6% з додаванням кальцію лимоннокислого 4-водного, кальцію молочнокислого, кальцію фосфорнокислого 2-заміщеного 2-водного та кальцію фосфорнокислого 3-заміщеного в межах 0,07...0,50%, а для гелів для солоних страв – каппа-карагінану за концентрації 0,8% з додаванням цих же солей в межах 0,04...0,50%.

Список літератури

1. Справочник по гидроколлоидам / Г. О. Филлипс, П. А. Вильямс. Пер. с англ. под ред. А. А. Кочетковой и Л. А. Сарафановой. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 536 с.

2. Сабадош Г. О. Технологія десертів молочних з використанням карагінанів : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Сабадош Ганна Олександрівна. – Харків, 2010. – 276 с.

3. Светлаков Д. Б. Разработка композиций на основе каппа-каррагинана для регулирования реологических свойств эмульгированных мясопродуктов : дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.07 / Светлаков Денис Борисович. – Москва, 2004. – 117 с.

4. FMC Marine Colloids™ Каррагинан. Технологическая информация [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://biokhim.com/data2/fmc/FMC%20biopolymer.pdf>

5. Пат. на корисну модель 53127 Україна, МПК А23L 1/06. Желейний мармелад / Дорохович А. М., Соловйова О. Л., Бондарук Ю. К. – № u201003479; заявл. 25.03.2010; опубл. 27.09.2010, Бюл. № 18 – 2 с.

6. Пат. на корисну модель 92401 Україна, МПК А23L 1/325, А23В 4/00. Спосіб приготування рибних консервів в желе / Богомолова В. В. – № а 200900303; заявл. 16.01.2009; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20 – 2 с.

7. Кузнецова Л.С. Перспективы использования каррагинанов в кондитерском производстве (для производства жележных конфет с функциональными свойствами) / Л.С. Кузнецова // Кондитерское и хлебопекарное производство. – 2006. – № 6. – С. 6-8.

8. Rees D. A. Polysaccharide shapes and their interaction – some recent advances. Pure Appl. Chem., 1981, 53. – P. 1-14.

9. Smidsrod O. et al. Evidence for salt – promoted «freese-out» of linkage conformations in carrageenans as pre-requisite for gel-formation. – Carboyd. Res., 1980, 80, 1. – P. 11-16.

10. Нечаев А. П. Пищевые добавки / А. П. Нечаев, А. А. Кочеткова, А. И. Зайцев. – М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. – 256 с.

11. Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа: ГОСТ 26185. – [Введ. 01.01.85]. – М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2010. – 36 с.

12. Сборник рецептур блюд и кулинарных изделий : для предприятий общественного питания / [авт.-сост. : А. И. Здобнов, В. А. Цыганенко]. – К. : ООО «Издательство Арий», М. : ИКТЦ «Лада», 2009. – 680 с.