

УДК 664-404.8:664-492:664-493

Душенко Д.К.

Харьковский государственный университет питания и торговли

Бидюк Д.О.

Сумской национальный аграрный университет

Шильман Л.З.

Сумской национальный аграрный университет

Перцевой Ф.В.

Сумской национальный аграрный университет

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ НАБУХАНИЯ ПИЩЕВЫХ ГИДРОКОЛЛОИДОВ

При производстве пищевых продуктов и кулинарных изделий используют сырьё, которое требует применения нескольких технологических этапов, каждый из которых характеризуется определёнными необходимыми воздействиями на сырьё, режимами, имеет свои закономерности и описывается определёнными уравнениями.

Среди широкого спектра пищевых продуктов кулинарная продукция с гелеобразной структурой, в частности, сладкие желированные блюда, характеризуется высоким спросом среди потребителей. На современном этапе развития технологий сладкие желированные блюда приобретают особое значение, что обусловлено их высокими органолептическими характеристиками, широким спектром рецептурных компонентов, возможностью варьирования пищевой и энергетической ценности.

Ассортимент сладких желированных блюд, которые вырабатываются на сегодняшний день предприятиями ресторанного хозяйства, достаточно широкий и представленный основными группами: кисели, желе, муссы, самбуки, кремы, пудинги и др.

Особенностью рецептурного состава этой группы продукции является использование гелеобразователей различной природы для получения заданной текстуры готового продукта: при изготовлении сладких желированных блюд традиционно используют крахмалы (картофельный, кукурузный), пектинсодержащее сырье (яблочное и абрикосовое пюре) и желатин. Следует отметить, что в последнее время приобретают актуальность новые желирующие вещества: сульфатированные фитоколлоиды – агар, фулцеллан, каррагенан, альгинаты, а также растительные гидроколлоиды – пектины (цитрусовый, яблочный, свекловичный, др.), модифицированные крахмалы и т.д., которые позволяют получить кулинарную продукцию с новой текстурой и физико-химическими свойствами.

Технологический процесс производства сладких жележных блюд включает этап подготовки сырья, в рамках которого характерной технологической операцией является замачивание и набухание пищевых гидроколлоидов с целью сокращения продолжительности их растворения и получения растворов с заданной вязкостью.

Учитывая актуальность использования полисахаридов красных морских водорослей в технологии желированных сладких блюд, в частности, фулцеллана, наряду с желатином, а также возможность формирования композиций комплексных гелей с регулируемыми структурно-механическими характеристиками, отличными от желатина, целью нашего исследования является изучения закономерностей процесса набухания данных гидроколлоидов под воздействием различных технологических факторов.

Набухание – самопроизвольный процесс поглощения высокомолекулярным соединением (фулцелланом и желатином) низкомолекулярной жидкости – растворителя (воды), приводящий к значительному увеличению массы и объема сухих гидроколлоидов [1].

Проникновение влаги во внутренние области частиц структурообразователя занимает значительное время, т.к. биополимер является твердым изотропным телом со своей пористостью, с макро- и микротрещинами

или порами. Поэтому механизм проникновения влаги во внутренние области частиц гелеобразователей является диффузионным и описывается уравнением диффузии. Это нестационарная диффузия, т.к. концентрация влаги (растворителя) изменяется не только о координате частицы, но и во времени:

$$\frac{dW}{d\tau} = D_w \left(\frac{d^2W}{dX^2} + \frac{d^2W}{dY^2} + \frac{d^2W}{dZ^2} \right) + \left(V_x \frac{dW}{dX} + V_y \frac{dW}{dY} + V_z \frac{dW}{dZ} \right), \quad (1)$$

где W – влагосодержание,

dW – коэффициент диффузии,

X, Y, Z – координаты тела,

V_x, V_y, V_z – составляющие скорости жидкости, омывающей твердые частицы полимера.

Это уравнение решено для начальных и граничных условий при различных режимах состояния среды, скорости обтекания средой твердых тел, температуры среды, а также других свойств как самого изотропного тела, так и свойств среды.

Процесс проникновения влаги во внутренние области пористых тел изотропных частиц может быть представлен аналитическим выражением, являющимся частным случаем решение нестационарного уравнение диффузии (1), а именно:

$$\frac{W_p - W}{W_p - W_n} = e^{-K\tau}, \quad (2)$$

где W – текущее значение влагосодержания в твердом пористом теле,

W_n, W_p – начальное и равновесное влагосодержание твердого тела,

K – константа скорости процесса проникновения влаги во внутренние области твердого тела, сек^{-1} ,

τ – время, сек.

В уравнение (2) входит K – константа скорости набухания. Она характеризует количество влаги, переходящей из среды во внутренние области частиц, в единице объема в единицу времени при разности движущей силы, равной единице.

Константа скорости набухания зависит от температуры, и эта зависимость

описывается уравнением Аррениуса:

$$\ln K = B - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где В – константа, зависящая от природы биополимера и растворителя,

Е – энергия активации процесса [2].

Предметами наших исследований служили фулцелларан производства эстонской компании EST-AGAR и коммерческие препараты желатина отечественных и зарубежных производителей, которые отличались по органолептическим и физико-химическим показателям. Характеристика органолептических и физико-химических показателей качества этих структурообразователей приведены в табл. 1-3.

Таблица 1

Характеристика органолептических показателей качества гелеобразователей

Наименование показателя	Характеристика показателя			
	Фулцелларан	Желатин марки П11 (Украина)	Желатин из свиной шкуры (Словакия)	Желатин из свиной шкуры (Германия)
Внешний вид	Плѐнки (пластинки) толщиной $\leq 0,5$ мм	Крупинки		
Цвет	От желтого до светло-коричневого	От светло-желтого до желтого	Светло-серый	
Вкус	Свойственный фулцелларану, без посторонних привкусов и запахов	пресный		
Запах		без постороннего		
Прозрачность геля (1,25 % сухого фулцелларана и 70 % сахара) толщиной 10 мм	Прозрачный, допускается опалесценция и желтоватый оттенок	–		
Прозрачность раствора с концентрацией 5%, % ¹	–	47	–	–

¹ – 0,78 мм

Таблица 2

Характеристика физико-химических показателей качества фурацелларана

Наименование показателя	Единица измерения	Характеристика, нормы и показатель по ТУ EST-AGAR TS 1:2002	Партии
Прочность геля (1,25 % сухого фурацелларана и 70 % сахара) по прибору Валента	г	не менее 1000	1300
Температура застудневания раствора (1,25 % сухого фурацелларана и 70 % сахара)	°С	не выше 60	55
Массовая доля влаги	%	не более 18	13,9
Массовая доля золы	%	не более 16	13,4
Массовая доля азота к сухому фурацелларану	%	0,6	0,2
Массовая доля веществ, растворимых в холодной воде, % к сухому фурацелларану	%	не более 20	15,6
Содержание веществ, нерастворимых в горячей воде, % к сухому фурацелларану	%	не более 1,3	1,2

Таблица 3

Характеристика физико-химических показателей качества желатина

Наименование показателя	Единица измерения	Характеристика показателя		
		Желатин марки П11 (Украина)	Желатин из свиной шкуры (Словакия)	Желатин из свиной шкуры (Германия)
Прочность геля	H ¹	14,1 Н (1440 г)	–	–
	Bloom	–	180	245
Размер частиц	мм	меньше 3,0	–	–
	mesh ²	–	20,0	20,0
рН 1%-го водного раствора при температуре 40°С	ед. рН	6,5	-	-
рН 6,67%-го раствора при температуре 60°С		-	5,5	5,2
Вязкость 10%-го раствора при температуре 40°С	мПа×с	22,0	-	-
Вязкость 6,67%-го раствора при температуре 60°С		-	29,8	3,43
Массовая доля влаги	%	13,0	10,9	11,0
Массовая доля золы	%	2,0	< 2,0	< 2,0

¹ – для перевода Н в г используют коэффициент $9,81 \times 10^{-3}$;

² – 0,78 мм

Определение степени набухания проводили следующим образом.

Навеску гидроколлоида массой 1 г, взвешенной с точностью 0,001 г, заливали

водой с заданной температурой от $10,0\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ до $30,0\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ и термостатировали в течение 5400 с в электрическом суховоздушном термостате с охлаждением при аналогичной температуре. Через равные промежутки времени набухшие образцы фильтровали с помощью лейки Бюхнера через фильтр, высушенный до постоянной массы при температуре $103\pm 2^{\circ}\text{C}$. Набухший гидроколлоид отделяли и влажный фильтр повторно высушивали до постоянной массы при температуре $103\pm 2^{\circ}\text{C}$. Степень набухания (α) фулцелларана и желатина определяли по разнице между массой гелеобразователя после набухания и его начальной массой с учетом их потерь при фильтровании по формуле.

$$\alpha = \frac{M_3 - M_4}{\left(M_1 - \frac{M_5 - M_2}{W_r} \times 100\right)}, \quad (4)$$

где M_1 – масса гидроколлоида, г;

M_2 – масса фильтра высушенного, г;

M_3 – масса фильтра с гидроколлоидом после набухания, г;

M_4 – масса фильтра без гидроколлоида, г;

M_5 – масса фильтра без гидроколлоида высушенного, г;

W_r – влажность гидроколлоида, %.

Анализ экспериментальных данных (рис. 1) степени набухания гелеобразователей показывает, что на процесс набухания оказывает влияние температура растворителя и природа биополимера. Так, для фулцелларана (рис.1, а) максимальная степень набухания возрастает от 4,12 до 13,13 при увеличении температуры растворителя в пределах $10,0\pm 1,5 \dots 30,0\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ соответственно. Данные относительно степени набухания желатина отличаются для каждого из образцов. Так, максимальные степени набухания составляют: для желатина марки П11 (Украина) (рис.1, б) – от 5,57 до 9,55; для желатина из свиной шкуры (Словакия) (рис.1, в) – от 5,56 до 7,60; для желатина из свиной шкуры (Германия) (рис.1, г) – от 5,44 до 9,28 при температурах растворителя в пределах $10,0\pm 1,5 \dots 25,0\pm 1,5^{\circ}\text{C}$ соответственно. Для всех исследованных образцов желатина характерно резкое падение степени набухания при

температуре растворителя $30 \pm 1,5^\circ\text{C}$, что может быть связано с потерями в результате частичного растворения этого гидроколлоида. Температура растворителя, в свою очередь, прямо пропорционально влияет на интенсивность процесса набухания.

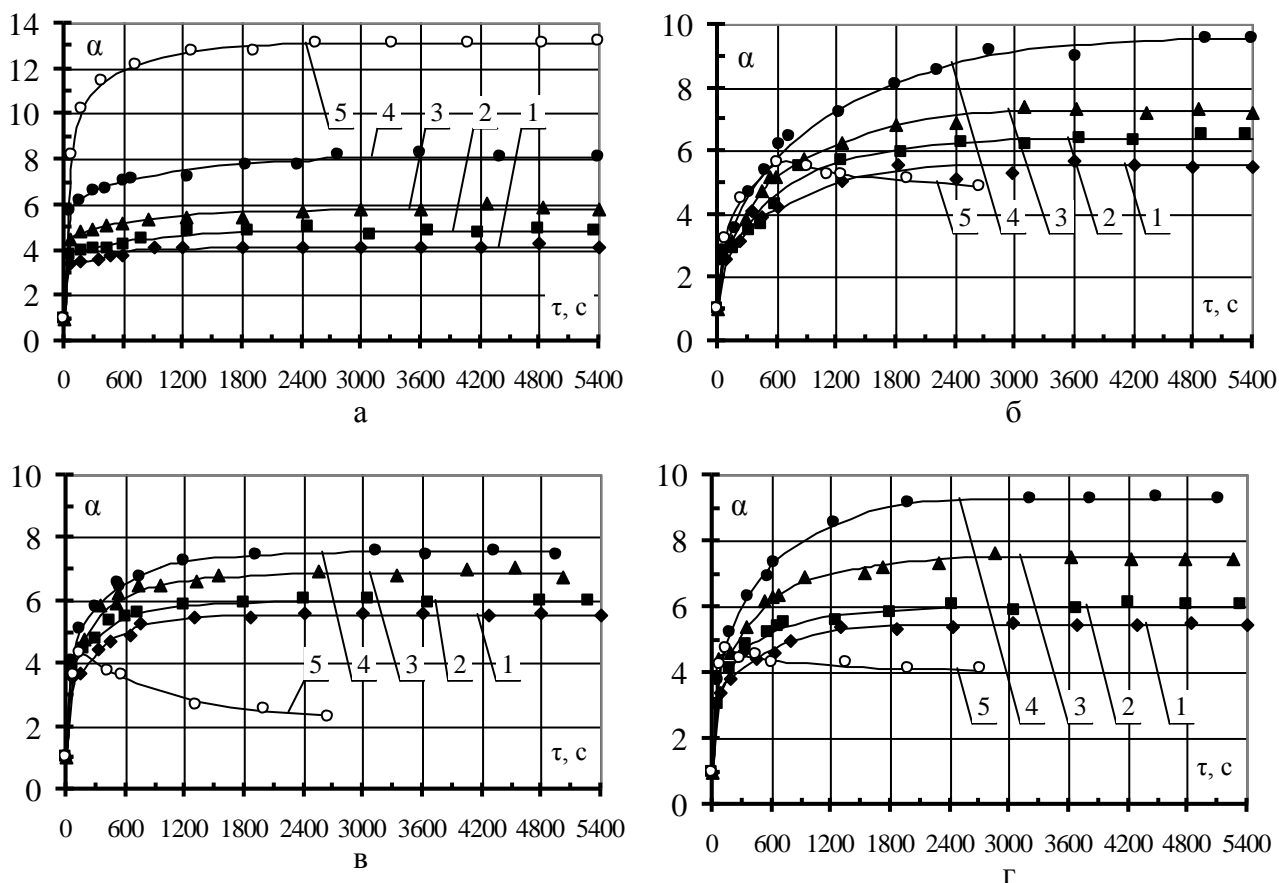


Рис. 1. Зависимость степени набухания (α) пищевых гидроколлоидов от продолжительности (τ , с): а – фуцелларан, б – желатин марки П11 (Украина), в – желатин из свиной шкуры (Словакия), г – желатин из свиной шкуры (Германия), при разных температурах: 1 – $10,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$, 2 – $15,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$, 3 – $20,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$, 4 – $25,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$, 5 – $30,0 \pm 1,5^\circ\text{C}$

Авторы [3, 4] различают влагопоглощение двух типов: осмотическое и лиотропное, вызванное действием определённых нейтральных солей или неионных реагентов.

При анализе данных максимальной степени набухания фуцелларана и желатина в присутствии солей калия при разных температурах (табл. 4)

Таблица 4

Степень набухания пищевых гидроколлоидов в присутствии солей калия при разных температурах

Концентрация ионов K^+ , моль/л	Вид соли	Вид пищевого гидроколлоида / температура набухания, °С / степень набухания																
		Фурцелларан					Желатин марки П11 (Украина)				Желатин из свиной шкуры (Словакия)				Желатин из свиной шкуры (Германия)			
		10,0±1,5	15,0±1,5	20,0±1,5	25,0±1,5	30,0±1,5	10,0±1,5	15,0±1,5	20,0±1,5	25,0±1,5	10,0±1,5	15,0±1,5	20,0±1,5	25,0±1,5	10,0±1,5	15,0±1,5	20,0±1,5	25,0±1,5
0	Без соли	4,12	4,86	5,79	8,07	13,13	5,57	6,37	7,31	9,55	5,56	5,98	6,91	7,60	5,44	6,03	7,52	9,28
0,01	Тартрат калия	3,39	3,60	5,20	6,84	7,66	5,67	6,54	7,86	9,73	5,74	6,05	6,95	7,66	6,70	6,14	7,60	9,36
0,02		3,22	3,50	4,62	5,80	6,22	5,80	6,57	7,97	9,95	5,92	6,36	7,07	7,74	6,73	6,24	7,68	9,47
0,03		3,14	3,41	4,27	5,38	5,60	5,95	6,64	8,16	9,96	5,93	6,45	7,27	7,81	6,79	6,25	7,77	9,54
0,01	Сульфат калия	3,29	3,76	5,16	6,40	7,48	6,03	6,39	7,47	10,16	5,81	6,01	7,12	7,69	6,84	6,09	7,56	9,38
0,02		3,10	3,51	4,46	5,24	6,09	6,10	6,47	7,68	10,27	5,94	6,20	7,15	7,80	6,98	6,19	7,59	9,43
0,03		3,01	3,44	4,33	4,87	5,48	6,16	6,55	7,75	10,42	6,00	6,33	7,28	7,85	6,98	6,22	7,69	9,60
0,01	Цитрат калия	3,41	3,62	4,74	6,20	8,08	6,14	6,48	8,22	10,46	5,78	6,10	6,96	7,65	6,63	6,15	7,69	9,32
0,02		3,22	3,57	4,62	5,95	6,46	6,25	6,69	8,42	10,71	5,90	6,51	7,21	7,71	6,64	6,23	8,04	9,54
0,03		3,18	3,45	4,57	5,22	6,22	6,34	6,73	8,47	10,72	5,91	6,54	7,51	7,88	6,69	6,38	8,30	9,87

наблюдается различный характер влияния солей на этот процесс. Так, добавление калиевых солей в количествах, эквивалентных концентрациям ионов K^+ 0,01...0,03 моль/л, в желатин при его набухании, положительно влияет на степень его набухания, по сравнению с контрольными образцами. При этом величина максимальной степени набухания находится в прямо пропорциональной зависимости от концентрации ионов K^+ в растворителе. Для фулцелларана же наблюдается обратная зависимость: при повышении концентрации ионов K^+ наблюдается снижение максимальной степени набухания данного гелеобразователя.

Автором [5] отмечено, что изменение объема желатина определяется не только скоростью диффузии молекул растворителя в массу полимера, но и продолжительностью перегруппировки макромолекул при переходе из одного равновесного состояния в другое. При лиотропном набухании реагенты могут изменять водную структуру: разрывать внутренние водородные связи или взаимодействовать с внутренними гидрофобными областями путем прямого присоединения в некоторых местах.

В настоящее время считают, что на степень набухания белковых веществ оказывают влияние главным образом анионы. Катионы мало влияют на этот процесс. Это дает основание предположить, что анионы могут взаимодействовать с катионными группировками белка и тем самым снижать внутри- и межмолекулярное электростатическое и водородное взаимодействие. При этом, возможно, изменяется структура белка, молекула может изменять раскручиваться и освобождать гидрофильные участки, что даёт возможность молекулам растворителя свободнее проникать внутрь макромолекулы [6].

По результатам экспериментальных исследований, наибольший положительный эффект на величину степени набухания желатинов исследованных марок оказывает присутствие цитрата калия в растворителе, а наибольший отрицательный эффект на величину степени набухания фулцелларана – присутствие сульфата калия в растворителе.

Полученные экспериментальные данные могут быть использованы при

обосновании рациональных технологических параметров набухания вышеупомянутых гидроколлоидов. Так, исходя из данных касательно степени набухания исследованных биополимеров, считаем необходимым обозначить температурный диапазон 20...25 °С в качестве оптимального для проведения замачивания, снижение температуры растворителя может увеличить продолжительность дальнейшего растворения гидроколлоида, а повышение – привести к частичному растворению биополимеров.

Важно отметить, что в ходе предварительных экспериментов было установлено, что для гелей фуцелларана характерны специфические посторонний запах и металлический привкус, а также мутность растворов. Данные особенности обусловлены спецификой сырья, из которого получают данный гелеобразователь (наличие определённого количества низкомолекулярных веществ, например – белков, которые переходят из остатков красящих пигментов водорослей), а также технологией его получения и очистки (фуцелларана обесцвечивают раствором гипохлорита натрия).

Согласно с технологической документацией [7] для производства мармеладо-пастильных изделий чешуйчатый агар из фуцеллярии (фуцелларан) промывают в проточной воде с температурой 10...25°С в специальных мешочках по 4 кг с целью удаления окрашенных, низкомолекулярных веществ и улучшения органолептических показателей готовых изделий. В работе [8] указано, что термическая обработка фуцелларана при температурах выше 80°С приводит к снижению молекулярной массы этого гелеобразователя и, соответственно, к уменьшению прочности его гелей.

Таким образом, добавление солей калия непосредственно после полного растворения гидроколлоида позволит снизить затраты энергоносителей и сократить продолжительность технологического процесса, а также минимизировать негативное влияние высокотемпературной обработки на прочность гелей фуцелларана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Фридрихсберг Д. А. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
2. Теймурова О.Н. Технология жележных изделий с использованием модифицированных студнеобразователей. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Теймурова Ольга Николаевна. – Харьков, 1992. – 161 с.
3. Вейс А. Макромолекулярная химия желатина / Под ред. Измайловой В.Н. –М.: Пищевая промышленность, 1971. – 478с.
4. Xie Wenbing, Volleton Jean-Marc. Swelling properties of partially hydrolyzed polyacrylamide gels and gelatin gels in aqueous media // J. Membr. soi. – 64. n1-2. – 1991. – p.113-120.
5. Заявка 2225696 МКИ А 23 D 7/00, А 23 1 1/ 48 / Low Fat Spread / Brown Charles Rupert Telford, Norton Jan Timothy, Vnilever Pio (Великобритания). Оpubл. 1990.
6. Фомина И.Н. Технология жележных блюд и изделий с уменьшенным расходом желатина. дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Фомина Ирина Николаевна. – Харьков, 1994. – 200 с.
7. Технологические инструкции по производству мармеладно-пастильных изделий, драже и халвы / М.: ЦНИИТЭИПИЩЕПРОМ, 1972. – 120 с.
8. Птичкина Н.М. Физико-химические свойства студнеобразующей системы фуруцелларан-вода: автореферат дис. ... кандидата химических наук : 02.00.04 / Птичкина Наталья Михайловна. – Саратов, 1987. – 18 с.