

3. Бережной В. В., Янковский Д. С., Крамарев С. А., Шунько Е. Е., Дымент Г. С. Нарушения микробной экологии человека: причины и следствия, способы восстановления физиологической нормы//Здоровье женщины.- 2004, № 2(18). – С.170-178.
4. Шендеров Б. А. Медицинская микробная экология и функциональное питание. Т.3: Пробиотики и функциональное питание. – М.: «ГРАНТЪ», 2001. – 288 с.
5. Восстановление здоровья путем коррекции нарушенной микробиоценоза кишечника с помощью пробиотиков Лактив-ратиофарм и Лактив-ратиофарм^{Acute}.
6. Авдеева О. Ю., Гринченко О. О., Пивоваров Є. П. Обґрунтування використання альгінату натрію для отримання капсульних продуктів//Прогресивні техніки та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі. Зб. наук. праць, Х.: ХДУХТ, 2005. – Вип.2. – С. 144-148.
7. Авдеева О. Ю., Пивоваров Є. П. Вивчення структурно-механічних показників гелів альгінату кальцію для отримання капсульних продуктів//Вісник ДонНУЕТ. - № 16.: Донецьк.: ДонНУЕТ, 2007. – С. 112-118.

УДК 577.114.8:582.272:615.014.6

ЗАКОНОМІРНОСТІ ДИФУЗІЇ ІОНІВ КАЛЬЦІУ В СЕРЕДОВИЩІ НАТРІЮ АЛЬГІНАТУ В ТЕХНОЛОГІЇ КАПСУЛЬНИХ ПРОДУКТІВ

Рябець О.Ю., канд. техн. наук, асистент, Пивоваров Є.П., канд. техн. наук, доцент,
Гринченко О.О., д-р техн. наук, професор
Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків

У статті наведено результати встановлення закономірностей дифузії іонів кальцію в середовищі натрію альгінату, що дозволяє обґрунтувати параметри одержання капсульних продуктів з визначеними фізико-хімічними властивостями.

In the article are presented results of establishment of conformities to the law of diffusion of calcium ions in the environment of sodium alginate, that allows to ground parameters of receipt of capsule products with certain physical and chemical properties.

Ключові слова: натрію альгінат, дифузія, іонотропне гелеутворення, капсульні продукти.

Здатність натрію альгінату (AlgNa) до іонотропного гелеутворення під час взаємодії з іонами кальцію (Ca^{2+}) стало підґрунтям його широкого використання у технології структурованих харчових продуктів. Фахівцями ХДУХТ розроблено новий спосіб капсулювання з використанням AlgNa як формуючого середовища, що дозволяє створити принципово нові продукти з капсульною структурою, аналоги осетрової та лососячої ікри, ягід тощо [1].

Моделювання процесу утворення капсул з використанням AlgNa [2] дозволило встановити, що капсулоутворення є складним процесом, в межах якого одночасно має місце хімічна реакція та дифузія іонів Ca^{2+} та альгінової кислоти, що, вцілому, призводить до інерційного встановлення рівноваги з утворенням фізичної форми у вигляді капсули.

При формуванні капсул виникає декілька практичних проблем, пов'язаних з формуванням необхідних структурно-механічних показників та органолептичних властивостей капсульних продуктів. При цьому необхідним є встановлення співвідношення компонентів та параметрів процесу, що забезпечують утворення капсул з визначеними показниками.

Метою дослідження є встановлення закономірностей дифузії іонів Ca^{2+} з розчину кальцію хлориду (CaCl_2) в середовище AlgNa для обґрунтування параметрів одержання капсульних продуктів.

На основі попередніх досліджень [2] було встановлено, що при формуванні капсул виникає оболонка капсульних продуктів визначеної товщини, яка має умовно пошарову структуру, що містить у різних співвідношеннях AlgNa та альгінат кальцію (Alg_2Ca). Концентрація основних компонентів, що беруть участь у капсулоутворенні (AlgNa та CaCl_2), а також тривалість процесу впливають на динаміку накопичення іонів Ca^{2+} у середовищі AlgNa, що пов'язано з утворенням гелеподібного шару визначеної товщини (оболонки капсули). Визначення вмісту іонів Ca^{2+} у зрізаних гелеподібних шарах визначеної товщини оцінювали за допомогою кальцієвого електроду «Еліс-121» після розчинення гелів у 0,1 моль/летилендіамінтетраоцтової кислоти.

На рис. 1 наведено дані, які характеризують динаміку накопичення іонів Ca^{2+} у різних шарах гелю, що моделює оболонку капсули, за концентрації AlgNa 0,8 %, CaCl_2 – (0,1...0,5) %, з інтервалом витримки (часу взаємодії розчину AlgNa з розчином CaCl_2) (5...90) с.

Із аналізу даних рис. 1 зрозуміло, що фізичне утворення оболонки капсули має складний характер з точки зору перетворення розчину AlgNa в гель Al_2Ca . Видно, що в перші 5 с обробки капсулоутворення йде з внутрішнього (з точки зору контакту з $CaCl_2$) шару, вірогідно, за рахунок домінуючої в цей період хімічної реакції. Про це свідчить практичне співпадіння значень максимумів утримання іонів Ca^{2+} в граничній з розчином $CaCl_2$ шарі (криві 1, 2, 3, 4, 5) з концентрацією $CaCl_2$ у розчині, що подається.

Стрімке апроксиматичне наближення кривих до осі абсцис свідчить про фактичну відсутність в перші 10 с дифузійних процесів. Починаючи з 10 с обробки, вірогідно, у масоперенесенні іонів Ca^{2+} (що пов'язано з капсулоутворенням) починає домінувати дифузійний процес, результатом якого є зміна агрегатного стану AlgNa у віддалених від зони контакту шарах. Про це свідчать постійні значення концентрації іонів Ca^{2+} в зонах $0,025 \cdot 10^{-3}$ м та $0,05 \cdot 10^{-3}$ м та зростання вмісту кальцію в зонах $(0,1 \dots 0,3) \cdot 10^{-3}$ м щодо міри збільшення терміну взаємодії.

На рис. 2 наведено дані, що характеризують динаміку накопичення іонів Ca^{2+} у більш концентрованому розчині AlgNa (1,0%). Аналізуючи дані, представлені на рис. 1, 2, можна зробити висновок, що темпи накопичення іонів Ca^{2+} в більш віддалених від місця контакту шарах капсули знижуються і на певному віддаленні від зони контакту вони дорівнюють нулю. З цього зрозуміло, що в цій зоні співвідношення розчинної і нерозчинної у воді фази змінюється від максимуму до мінімуму. Видно, що інтенсивність накопичення іонів Ca^{2+} залежить як від концентрації AlgNa, так і концентрації $CaCl_2$. Разом з тим з підвищенням концентрації $CaCl_2$ у розчині нелінійність графіків стає більш вираженою, зона гелю Al_2Ca розширюється, що свідчить про наявність певного «гальмуючого» ефекту, вірогідно, пов'язаного з формуванням внутрішнього найбільш близького до зони контакту з розчином $CaCl_2$ насиченого «запираючого» шару.

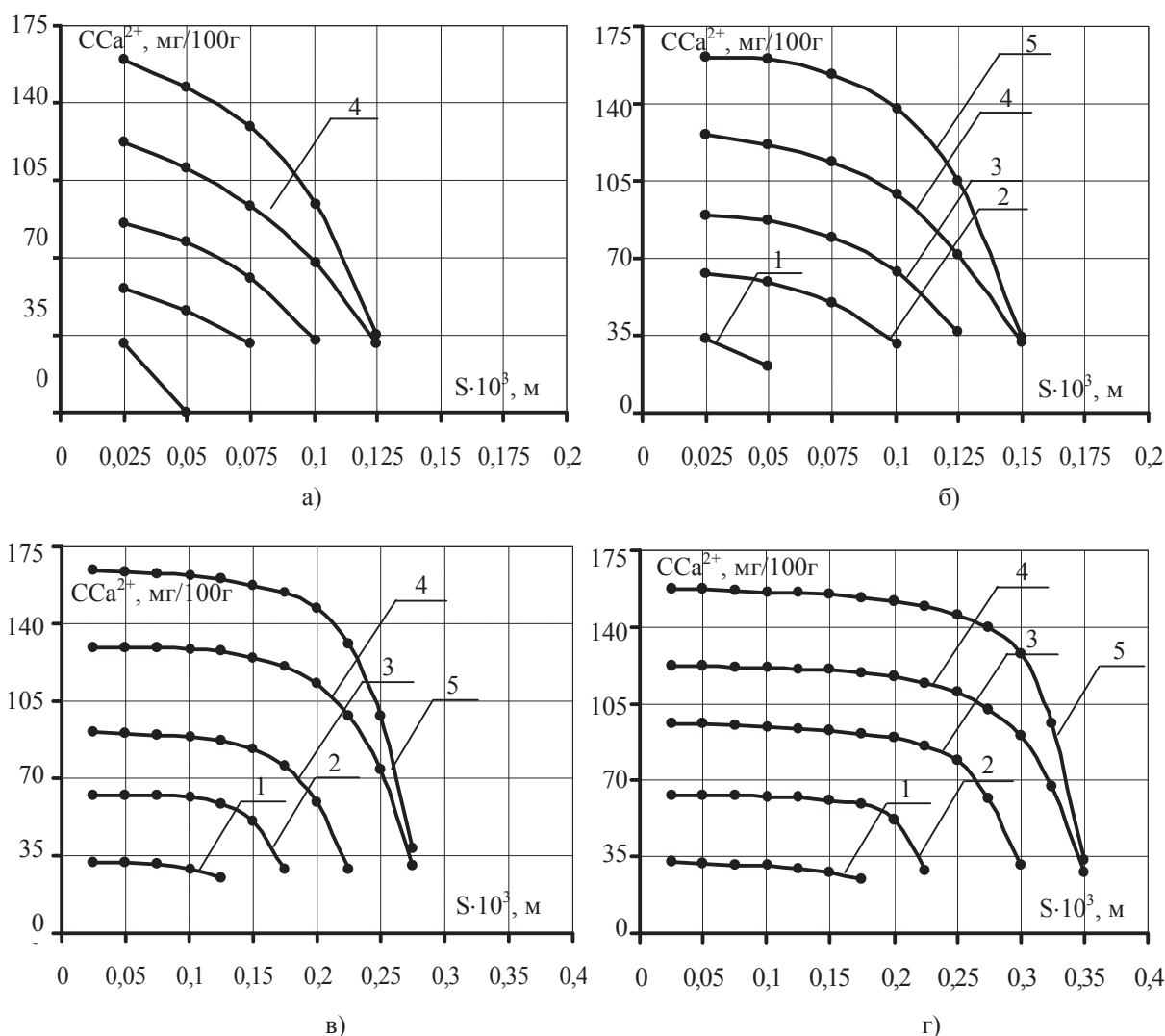


Рис. 1 – Динаміка накопичення іонів Ca^{2+} в розчині AlgNa (0,8%) через 5 с (а), 10 с (б), 50 с (в), 90 с (г) обробки за концентрації $CaCl_2$, %: 1, 2, 3, 4, 5 – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5

Дійсно, якщо співставити криву 1 з кривими 2, 3, 4, 5 (рис. 2), то за їх характеристиками видно, що зі зростанням концентрації CaCl_2 складність протікаючих процесів зростає. При збільшенні співвідношення концентрацій AlgNa до CaCl_2 , вірогідно, домінуючою є хімічна реакція заміщення, яка не впливає на швидкість дифузії іонів Ca^{2+} . Це свідчить про відсутність виникнення внутрішнього шару Alg_2Ca , що підтверджується лінійним характером кривої. При суттєвому відносному зростанні концентрації CaCl_2 до концентрації AlgNa , миттєво виникає внутрішній більш-менш насичений за Alg_2Ca шар («запираючий»), який виявляє ознаки гелеподібного тіла. Це перешкоджає прямій дифузії іонів Ca^{2+} у розчин AlgNa . Результатом виникнення цього шару є нарощення нелінійності процесу гелеутворення в середовищі.

Співставивши криві 3, 4 та 1, 2 видно, що чим товщий первинний насичений шар, тим більший опір дифузії; за цих умов нелінійність кривих стає більш вираженою.

Це припущення підтверджується при співставленні кривих, що характеризують динаміку накопичення іонів Ca^{2+} у 1,0 % та 0,8 % розчинах AlgNa (рис. 1, 2). Видно, що для 0,8 % розчину AlgNa лінійні темпи спаду вмісту іонів Ca^{2+} у товщі зразка характерні лише для концентрації CaCl_2 0,1 % (криві 1, а, б). Це досягається за високих співвідношень концентрації AlgNa до CaCl_2 та свідчить про вільну дифузю іонів в товщу зразків. Але збільшення концентрації CaCl_2 до 0,2 (крива 2) за відносною концентрацією до концентрації AlgNa є достатньою умовою організації насиченого граничного шару, тому проявляється певний опір дифузії і крива приймає нелінійний характер (рис. 1, а).

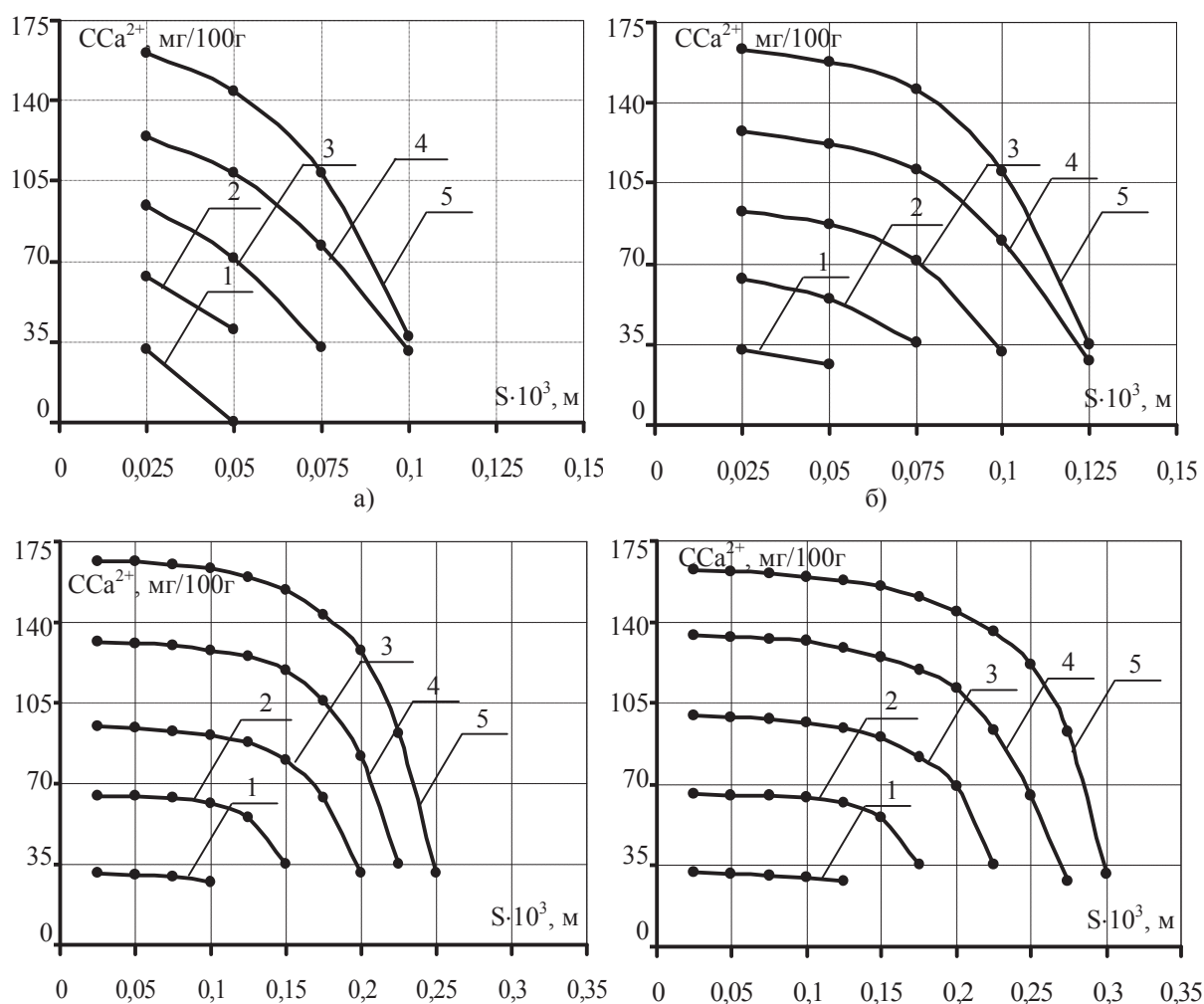


Рис. 2 – Динаміка накопичення іонів Ca^{2+} в розчині AlgNa (1,0%) через 5 с (а), 10 с (б), 50 с (в), 90 с (г) обробки за концентрації CaCl_2 , %: 1, 2, 3, 4, 5 – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5

За такої ж тривалості обробки і для такої ж концентрації CaCl_2 (0,2 %), але за умови більшої концентрації AlgNa , тобто збільшення співвідношень речовин (криві 1, 2 на рис. 2 а, б), темпи зменшення накопичення іонів Ca^{2+} в середовищі AlgNa носять виражений лінійний характер, що підтверджує гіпотезу про відсутність внутрішнього насиченого за іонами кальцію шару. Для тривалості обробки 5 с концент-

рація CaCl_2 на рівні 0,3 % (рис. 1) для цієї ж концентрації AlgNa не є умовою насичення граничного шару. Тому проникнення іонів Ca^{2+} в товщу формуючого середовища (розчину AlgNa) також носить лінійний характер. Починаючи ж з 10 с обробки, лінійний ефект втрачається спочатку для концентрації CaCl_2 0,3 %, а для 50 с обробки також і для концентрації CaCl_2 0,2 %.

Одержані закономірності підтверджують припущення, що умовою формування фізичної форми капсули є певна нерівноваженість системи за концентрацією іонів Ca^{2+} в розчині AlgNa. Особливістю цієї нерівноваженості є існування особливої зони («запираючого» шару), яка за ступенем насичення іонами Ca^{2+} була б близькою до насичення або насичена за стехіометричними розрахунками хімічної реакції між реагуючими компонентами. Лише за цих умов виникає спочатку тонкий внутрішній шар оболонки капсули, який з подальшим збільшенням терміну перебування капсули у розчині AlgNa нарощується, утворюючи оболонку капсули з необхідними властивостями.

Дослідження динаміки накопичення іонів Ca^{2+} у середовищі AlgNa з концентрацією 1,5 % підтвердило визначені закономірності (рис. 3). Так, у випадку використання більш концентрованого розчину AlgNa, а значить і необхідності стехіометричного збільшення концентрації CaCl_2 , лінійний характер кривих накопичення іонів Ca^{2+} проявляється як за зростання концентрації CaCl_2 , так і за збільшення часу обробки. Якщо тривалість обробки (5...10) с (рис. 3, а, б), то насичення кальцієм граничних шарів не відбувається (так як це відбувається коли концентрація AlgNa 0,8...1,0 %) і не створюються перешкоди для подальшої дифузії іонів Ca^{2+} у розчині AlgNa. Тому за цих умов розчин AlgNa тільки загущується, а капсулоутворення не виникає. Зі збільшенням тривалості обробки до 50 с та 90 с поступово внутрішній шар насичується, інтенсивність дифузії знижується і починає спостерігатися нелінійність кривих, що характеризують динаміку накопичення іонів Ca^{2+} . При цьому для концентрації CaCl_2 0,3 % нелінійність менш виражена та добре виявляється для даної концентрації AlgNa лише за концентрації CaCl_2 0,4 % та 0,5 %.

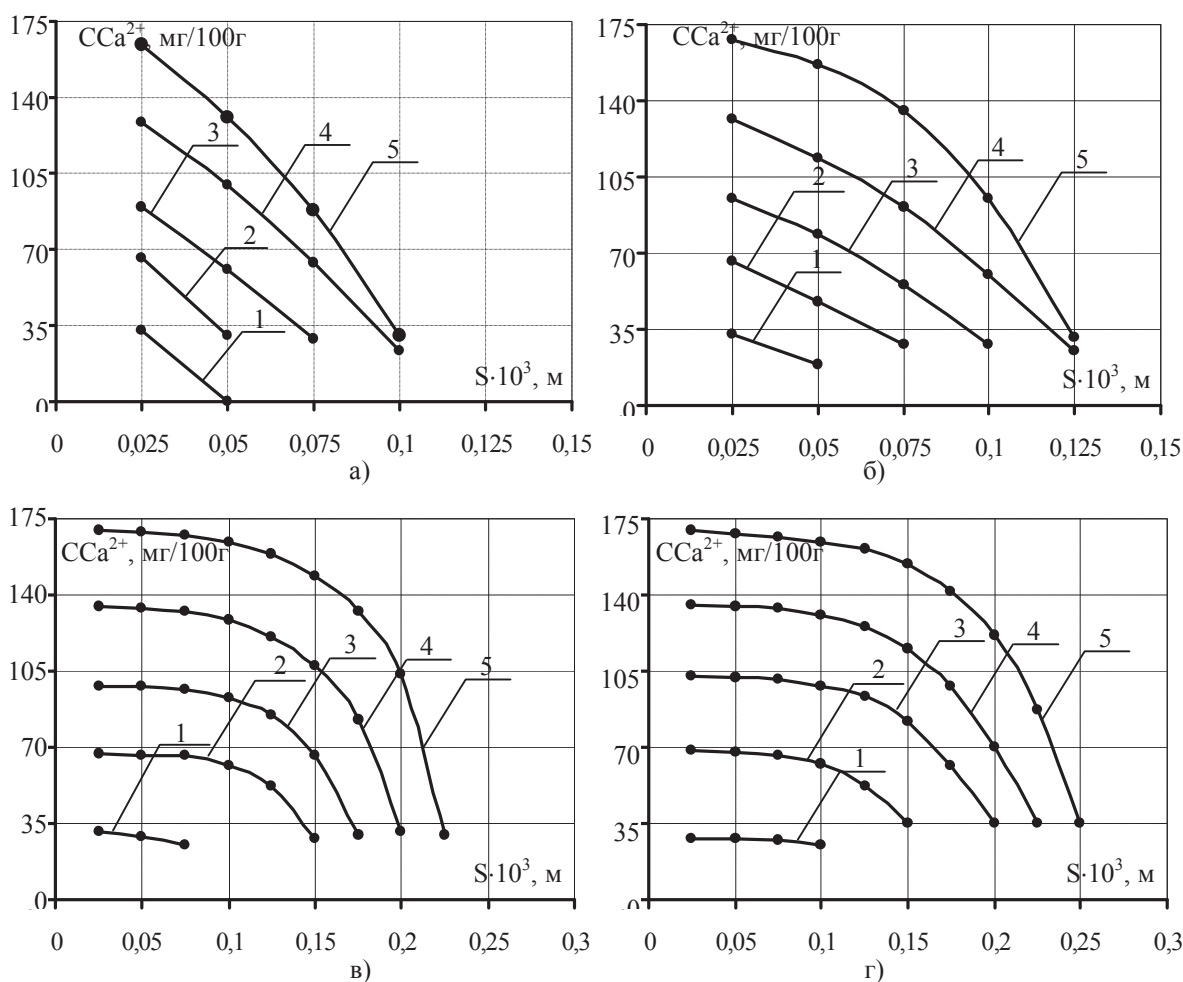


Рис. 3 – Динаміка накопичення іонів Ca^{2+} в розчині AlgNa (1,5%) через 5 с (а), 10 с (б), 50 с (в), 90 с (г) обробки за концентрації CaCl_2 , %: 1, 2, 3, 4, 5 – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5

Згідно проведених досліджень достатньою умовою для формування насиченого шару в діапазоні концентрацій AlgNa (0,8...1,5) % є час взаємодії розчинів (50...90) с та концентрація CaCl₂ (0,2...0,5) %.

Співставлення характеру кривих на рис. 1 (г), 2 (г) та 3 (г) показало, що за однакових умов терміну обробки та концентрації CaCl₂ іони Ca²⁺ дифундують на більш віддалену від поверхні відстань, у випадку використання відносно концентрації CaCl₂ більш низько концентрованого розчину AlgNa. Збільшення концентрації AlgNa призводить до зменшення відстані проникнення за однаковий час, що, вірогідно, буде впливати на розмірні характеристики оболонки капсул (рис. 4).

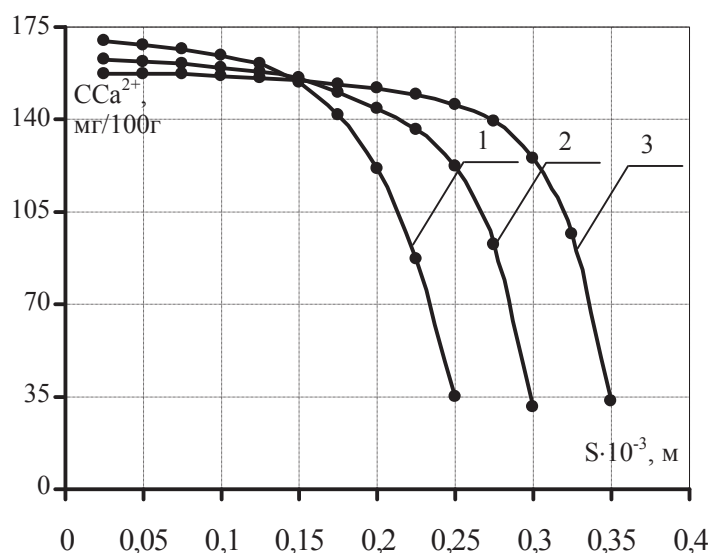


Рис. 4 – Динаміка накопичення іонів Ca²⁺ в розчині AlgNa за концентрацій 0,8% (1), 1,0% (2), 1,5% (3) через 90 с обробки за 0,5% концентрації CaCl₂

Проведені експерименти підтверджують, що для формування капсули обов'язковою умовою є формування внутрішнього насиченого за Alg₂Ca шару, який знижує темпи дифузії іонів Ca²⁺ в глибину середовища і є обов'язковою передумовою нарощування товщини стінки капсули. Про це свідчить виникнення і більш виражений з часом обробки нелінійний характер накопичення іонів Ca²⁺.

З цих досліджень також є очевидним висновок, що чинники, які зменшують інтенсивність дифузії при необхідних співвідношеннях за концентраціями AlgNa та CaCl₂ в товщу середовища, одночасно сприяють капсулоутворенню. Вочевидь, ці чинники можуть бути пов'язані як зі складом внутрішнього середовища, так і зі складом та властивостями формуючого середовища (розчин AlgNa), оскільки явище і закономірності дифузії вочевидь підпорядковуються колігативним властивостям розчинів на межі поділу фаз.

Література

1. Авдєєва О.Ю., Пивоваров Є.П., Гринченко О.О. Обґрунтування використання альгінату натрію для отримання капсульних продуктів // Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне обґрунтування у підприємствах харчування. Економічні проблеми торгівлі: Зб. наук. пр. – Ч.1. – Харків: ХДУХТ. – 2005 – С. 144 – 148.
2. Гринченко О.О., Пивоваров Є.П., Рябець О.Ю. Наукове обґрунтування принципів отримання капсульних продуктів на основі натрій альгінату // Біотехнологія, біобезпека, харчова технологія: Щоквартальний науково-практичний журнал НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП». – №2. – 2008. – С. 7 – 16.