УДК 637.528

STUDYING THE COMPLEX OF HYDROCOLLOIDS AND ESTABLISHING THEIR MUTUAL IMPACT ON THE FORMED JELLY STRUCTURE

M. Golovko, T. Kuznetsova, T. Golovko, A. Sklyar
Kharkov State University of Food Technology and Trade

Key words:
Gelatin
Agar
Chitosan
Jelly
Gelling agent
IR spectra
Structural and mechanical properties

Article history:
Received 14.04.2016
Received in revised form 18.05.2016
Accepted 30.05.2016

Corresponding author:
M. Golovko
E-mail:
kaf_tamognya@mail.ru

ABSTRACT

The article contains the results of determining structural and mechanical properties of the following model systems: gelatin, gelatin-agar, and gelatin-agar-chitosan. The analysis of the IR spectra of dried films of these systems has been conducted. The effect of such hydrocolloids as agar and chitosan on the structure of gelatin has been studied. It has been established that the developed complex of hydrocolloids agar-gelatin-chitosan occupies an intermediate position between the systems of gelatin and gelatin-agar in terms of indices of strength, elasticity and the melting point, and that this complex meets the basic requirements for the finished product.

ВИВЧЕННЯ КОМПЛЕКСУ ГІДРОКОЛОЇДІВ І ВСТАНОВЛЕННЯ ЇХ ВЗАЄМНОГО ВПЛИВУ НА УТВОРЕНУ СТРУКТУРУ ДРАГЛІВ

М.П. Головко, Т.О. Кузнецова, Т.М. Головко, А.О. Скляр
Харківський державний університет харчування та торгівлі

У статті наведено результати визначення структурно-механічних показників модельних систем: желатин, желатин-агар, желатин-агар-хітозан. Проведено аналіз ІЧ-спектрів сухих плівок цих систем. Досліджено вплив на структуру желатину гідроколоїдів агару та хітозану. Встановлено, що розроблений комплекс гідроколоїдів желатин-агар-хітозан за міцністю, еластичністю та температурою плавлення займає проміжне положення між системами желатин та желатин-агар і відповідає основним вимогам до готового продукту.

Ключові слова: *желатин, агар, хітозан, драглі, гелеутворювач, ІЧ-спектри, структурно-механічні показники.*

Постановка проблеми. На сьогодні все більшої популярності набувають напівфабрикати високого ступеня готовності. До таких продуктів відноситься м'ясний драглевий виріб в оболонці, що являє собою шматочки м'ясного наповнювача у драглевій заливці, фасований у прозору оболонку. Перевагами цього виробу є незвична презентація начебто звичайної страви, наприклад, холодцю чи заливного язика. Наявність оболонки полегшує транспортування даного виробу, надає змогу порційного нарізання для персонального вживання продукції — роздрібної реалізації у відділах кулінарії чи підприємствах ресторанного господарства. У виробничих масштабах йдеться про ресурсозбереження, більш ефективне використання сировинної бази та розширення асортименту за рахунок впровадження даної технології. В умовах жорстокої конкуренції, яка має місце на сучасному ринку товарів і послуг, наведені переваги є актуальними.

Напівфабрикат високого ступеня готовності — м'ясний драглевий виріб в оболонці, має бути товаром високої якості і мати необхідні реологічні властивості. Основним вимогам, яким повинен відповідати готовий продукт, є температура плавлення драглів (32…36 °С), щільність (не менше ніж 430…540 г за Валентом) і міцний зв'язок м'ясних компонентів з драглевою заливкою.

Виріб, отриманий за класичними рецептурами, потребує удосконалення, тому що використання структуроутворювача тільки желатину для одержання заливки недостатньо для забезпечення необхідних реологічних властивостей. Зважаючи на це, виникла необхідність створення комплексу гідроколоїдів, який буде відповідати поставленим вимогам до готового продукту. За основу драглевої заливки було обрано желатин [1—3].

Пошук серед гелеутворювачів рослинного походження, що мають високі показники синергізму до інших гідроколоїдів, показав, що найбільше відповідає даним вимогам агар [4, 5]. Агар утворює міцні драглі у водних розчинах (за концентрації 2 % щільність досягає майже 960 г за Валентом) і температуру плавлення в діапазоні температур 75…85 °С і більше [6, 8]. Якщо використовувати тільки агар як структуроутворювач для нашого виробу, то показники завеликі і за такої температури плавлення драглева заливка не буде перетравлюватися в людському організмі. Верхня межа цієї температури не повинна перевищувати фізіологічну норму температури людського тіла, а саме: 36,6 °С. Незважаючи на такий високий показник щільності отриманих драглів агару, він також має недолік — крихку консистенцію.

Попередні дослідження [7] показали, що оптимальне співвідношення у комплексі желатин-агар складає: 5 % желатину і 0,1 % агару. Така концентрація агару підвищує показник щільності драглів до 650±2 %, а температуру плавлення — до 37…40 °С. Однак ці показники не відповідають основним вимогам до готового продукту ($t_{пл}$=32…36 °С, щільність не менше, ніж 430…540 г), тому виникла необхідність використання третього компонента, який забезпечить необхідні властивості комплексного гелеутворювача.

Наступним компонентом комплексу було обрано хітозан. За своєю хімічною структурою хітозан відноситься до полісахаридів, отримують його з пан-

цирів червононогих крабів шляхом видалення ацила, який додає жорсткості хітину [9], тому можна зробити припущення, що хітозан займає проміжне положення між желатином та агаром за походженням. Завдяки своїм властивостям хітозан використовується у багатьох галузях [10]. Хітозан може зв'язувати та виводити важкі метали з організму [11].

Попередні дослідження показали, що оптимальною є концентрація 0,1 % хітозану у комплексі з желатином і агаром. Одержаний комплексний гелеутворювач желатин-агар-хітозан відповідає органолептичним і реологічним вимогам до готового продукту. Таким чином, щільність отриманих драглів складала 520±2 % г за Валентом, а температура плавлення — 32…34 °С. Значний інтерес викликає визначення структурно-механічних показників одержаного комплексного гелеутворювача і визначення впливу на структуру желатину доданих гідроколоїдів.

Мета статті. Визначити структурно-механічні показники модельних систем: желатин, желатин-агар, желатин-агар-хітозан, провести аналіз ІЧ-спектрів сухих плівок цих систем, розробити комплекс гідроколоїдів желатин-агар-хітозан.

Матеріали і методи. Об'єктами дослідження були модельні системи, які містили желатин (240 Блюм, виробник Eximinvest, Brodnickie Zakłady Żelatyny, Польща), агар (Е406, виробник — Китай) і хітозан (Qingdao Yunzhou Biochemistry Co. Ltd., Китай).

Предметами дослідження були: структурно-механічні показники модельних систем, ІЧ-спектри сухих плівок модельних систем.

Для визначення структурно-механічних показників модельних систем використовували плоскопаралельний еластопластометр Толстого, робота якого пов'язана з визначенням деформації зсуву, віднесеного до товщини зразка, в чому полягає сутність методу. Звичайною мірою процесу є не деформація, а піддатливість, тобто деформація, віднесена до постійно діючої напруги. Піддатливість в умовах лінійного поводження є константою і не залежить від напруги. Для приготування зразків драглів використовували спеціальну форму, в яку вертикально встановлювали дві робочі пластини. Одержані зразки витримували для структурування, виймали їх за допомогою вкладки та встановлювали в прилад. Модельні зразки розміщували між пластинами у вкладиші, виймали та залишали для тиксотропного відновлення структури на 15…20 хв. Перше значення абсолютної деформації одержували за допомогою мікроскопа миттєво, як тільки навантаження починає діяти на верхню пластину. Після цього з періодичністю 1 хв знімали значення абсолютної деформації протягом 10 хв. Подальші спостереження проводили з періодичністю 5 хв. Після зняття навантаження фіксували миттєву деформацію, а потім знімали показники приладу з такою частотою, як і під час навантаження. Дослідження припиняли, якщо протягом 30 хв не вдавалося зафіксувати зміну абсолютної деформації. Під час дослідження структурно-механічних характеристик модельних систем підбирали фіксоване навантаження для того, щоб порівняти їх значення. Дослідження проводилися за температури (18±1) °С.

Для визначення впливу агару та хітозану на структуру желатину використовували метод ІЧ-спектроскопії. Розташування характерних смуг поглинання ІЧ-спектрів желатину та їх інтенсивності визначаються природою атомних угрупувань, які входять до складу макромолекул, і їх розташуванням. Якщо до складу макромолекул входять іоногенні групи, то характерна смуга поглинання залежить також від природи та ступеня окиснення низькомолекулярних протиіонів. ІЧ-спектри можуть надавати додаткову інформацію про можливі взаємодії макромолекул із низькомолекулярними домішками з утворенням асоціатів. Аналіз спектрів також надає відомості про те, які атомні групування макромолекул беруть участь у молекулярній взаємодії, якщо враховувати, що вона дуже впливає на частоти коливань зв'язків.

Складність застосування ІЧ-спектроскопії під час дослідження драглів полягає в тому, що наявність значної кількості води призводить до перекриття практично всіх характеристичних смуг макромолекул, тому в ІЧ-спектроскопії драглеутворювачів надається перевага методу одержання спектрів для зразків у вигляді плівок. Під час виготовлення плівки полімери не підлягають деструкції, а в спектрах завдяки однорідності зразків, як правило, не спостерігаються порушення за рахунок нерівномірності розташування сполук.

Для одержання плівок зразки драглів тонким шаром наносили на поліетиленову основу та висушували за температури (20±1) °С в ексикаторі. Одержані плівки досліджували. ІЧ-спектри модельних зразків знімали на Фур'є-спектрофотометрі TENSOR 27. За допомогою цього спектрофотометра, у якому використовується поліхроматичне випромінювання та розраховується спектр у заданій області частот за допомогою перетворювань Фур'є вихідних даних, спектри записували в межах від 4000 до 450 $см^{-1}$. Для кожного зразка готували по п'ять плівок і проводили статистичну обробку результатів досліджень одержаних ІЧ-спектрів.

Результати і обговорення. Склад модельних систем і результати попередніх досліджень їх щільності й температури плавлення наведено в табл.1.

Таблиця 1. **Склад модельних систем**

№	Склад модельної системи			Щільність, г	Температура плавлення, *t*, °С
	Желатин, %	Агар, %	Хітозан, %		
1	5	-	-	305±1 %	22…26
2	5	0,1	-	650±2 %	37…40
3	5	0,1	0,1	520±2 %	32…34

Для визначення структурно-механічних показників цих модельних систем використовували плоскопаралельний еластопластометр Толстого. Відносну деформацію визначали за формулою:

$$\gamma = \frac{k \cdot n}{d},$$

де *k* — ціна поділки мікроскопа, м; *n* — число поділок у шкалі мікроскопа; *d* — товщина зразка, м.

Залежність відносної деформації від часу дії напруги $\gamma = f(t)$ наведено на рис. 1. Нумерація кривих відповідає номеру модельних систем.

Розділення загальної деформації на зворотну і незворотну проводили шляхом екстраполяції лінійної ділянки графіка $\gamma = f(t)$ на вісь ординат. Коефіцієнт відношення зворотної деформації до загальної визначали за формулою:

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{зв}}{\gamma_м},$$

де $\gamma_{зв}$ — величина зворотної деформації; $\gamma_м$ — величина максимальної деформації.

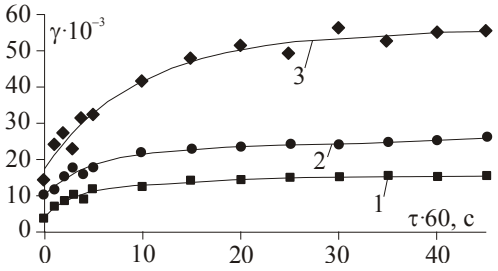

Рис. 1. Криві повзучості модельних систем під дією прикладеної напруги зсуву (за навантаження): 1 — желатин; 2 — желатин-агар; 3 — желатин-агар-хітозан

Напруження зсуву (τ), піддатливість системи (*I*), модуль миттєвої пружності ($G_{пр}$), модуль еластичності ($G_{ел}$), пластичну в'язкість (η_0^*) і в'язкість пружної післядії ($\eta_{пр}$) визначали за формулами, наведеними нижче:

$$\tau = \frac{m \cdot g}{S}, \quad I = \frac{\gamma_м}{\tau}, \quad G_{пр} = \frac{\tau}{\gamma_0}, \quad G_{ел} = \frac{\tau}{\gamma_{ве}}, \quad \eta_0^* = \frac{\tau}{\mathrm{tg}(\alpha)}, \quad \eta_{пр} = \frac{\tau}{\mathrm{tg}(\beta)},$$

де τ — напруження зсуву, Па; m — маса вантажу, кг; g — прискорення вільного падіння (9,81 м/с^2); S — площа пластинки, м^2; I — піддатливість системи, Па$^{-1}$; $\gamma_м$ — відносна максимальна деформація; $G_{пр}$ — модуль миттєвої пружності, Па; γ_0 — відносна умовно-миттєва деформація; $G_{ел}$ — модуль еластичності, Па; $\gamma_{ве}$ — відносна високоеластична деформація; η_0^* — пластична в'язкість, Па·с; tg(α) — тангенс куту нахилу кінцевої лінійної ділянки кривої до осі абсцис; $\eta_{пр}$ — в'язкість пружної післядії, Па·с; tg(β) — кут нахилу початкової лінійної ділянки кривої до осі абсцис.

Результати розрахунків структурно-механічних показників модельних систем наведено в табл. 2.

Таблиця 2. **Структурно-механічні показники модельних систем**

Структурно-механічний показник	Модельна система		
	1	2	3
1	2	3	4
Зворотна деформація, $\gamma_{зв}$, 10^{-3}	40,60	9,89	20,80
Незворотна деформація, $\gamma_{нез}$, 10^{-3}	16,20	3,51	3,60
Загальна деформація, $\gamma_{заг}$, 10^{-3}	56,80	13,40	24,40

Продовження табл. 2

1	2	3	4
Коефіцієнт відношення зворотної деформації до загальної, K	0,71	0,74	0,85
Піддатливість, I, 10^{-4}, $Па^{-1}$	3,47	8,20	1,49
Модуль миттєвої пружності, $G_{пр}$, 10^{-3}, Па	9,45	26,89	13,86
Модуль еластичності, $G_{ел}$, 10^{-3}, Па	7,02	42,91	18,17
Пластична в'язкість, η^*_0, 10^{-7}, Па·с	2,73	12,6	12,3
В'язкість пружної післядії, $\eta_{пр}$, 10^{-5}, Па·с	98,10	213,26	81,75

Як видно з рис. 1, крива повзучості для модельної системи № 1 знаходиться нижче порівняно з іншими системами. Найвищі значення відносної деформації були одержані для комплексу желатин-агар-хітозан. За результатами розрахунку зворотної, незворотної, загальної деформацій, пластичної в'язкості, модулів миттєвої пружності та еластичності комплекс трьох гідроколоїдів займає проміжне положення, що добре узгоджується з одержаними раніше даними щільності і температур плавлення цієї системи. Коефіцієнт відношення зворотної деформації до загальної найвищий для одержаного комплексу (0,85). Проте піддатливість системи № 3 є найнижчою у порівнянні із зразками желатину і желатин-агару. Додавання хітозану приводить до того, що система має низьку піддатливість, але ближчу до желатину, проте модуль еластичності суміші гідроколоїдів є проміжним між іншими двома системами. Значення в'язкості пружної післядії для комплексу желатин-агар-хітозан є нижчим у порівнянні з іншими системами. Тобто внутрішнє тертя з градієнтом швидкості, що відповідає області пружної деформації, для цієї системи є невисоким ($81{,}75 \cdot 10^{-5}$).

Для визначення впливу агару та хітозану на структуру желатину одержували ІЧ-спектри сухих плівок модельних систем, склад яких наведено у табл. 1. На рис. 2 наведено ІЧ-спектр сухої плівки модельного зразка драглів желатину.

На спектрі желатину спостерігається характерна для всіх білків широка смуга за 3327,0 $см^{-1}$, зумовлена валентними коливаннями зв'язку N–H у групах $–NH_2$, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків і валентними коливаннями зв'язків у групах O–H за 3400…3200 $см^{-1}$. Смуги поглинання 3083,5 $см^{-1}$ і 1658,6 $см^{-1}$ відповідають валентним і деформаційним коливанням зв'язку N–H у групах NH_3^+. З валентними коливаннями зв'язку C–N пов'язаний пік поглинання 1338,4 $см^{-1}$. Смуга 1454,7 $см^{-1}$ зумовлена деформаційними коливаннями симетричних зв'язків CH_2. Наявність смуг поглинання 1281,9 і 1239,8 $см^{-1}$ може свідчити про деформаційні коливання зв'язків C–H. Смуги поглинання 1162,9 $см^{-1}$, 1082,9 $см^{-1}$ і 1205,0 $см^{-1}$, пов'язані з валентними коливаннями зв'язків C–O у групах CH–OH і C–OH, які належать вторинним і третинним спиртам.

Порівняння ІЧ-спектрів сухих плівок модельних зразків драглів желатину (№ 1), желатину з додаванням агару (№ 2) та желатину з агаром та хітозаном (№ 3) показало, що смуги поглинання зразка № 2 мають меншу інтенсивність і незначне зміщення (у середньому < 3 $см^{-1}$) порівняно зі зразком № 1. Суттєвого зсуву набули слабкі смуги поглинання 2143,1 $см^{-1}$ (зразок № 1) і 2179,0 $см^{-1}$ (зразок № 2) і меншого зсуву 938,3 $см^{-1}$ (зразок № 1) і 934,6 $см^{-1}$ (зразок № 2).

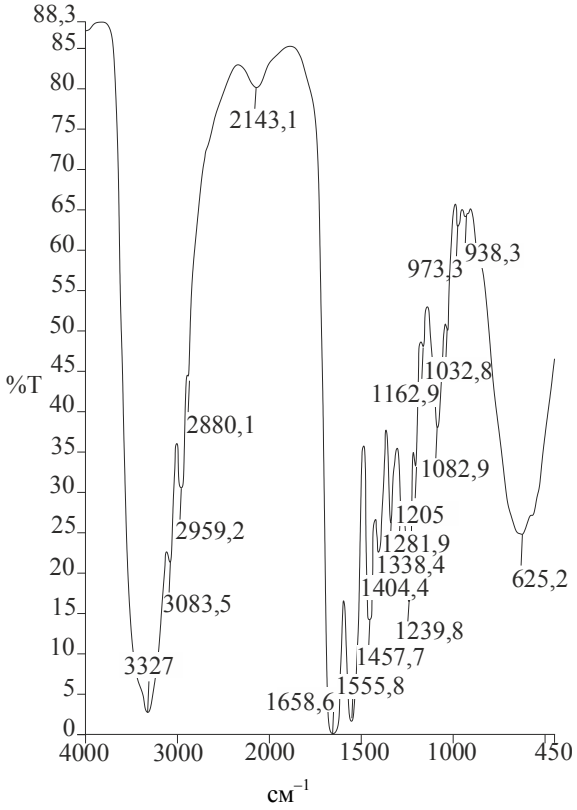

Рис. 2. ІЧ-спектр сухої плівки драглів 5 % желатину

Для зразка № 3 смуги збігаються або мають незначне зміщення (у середньому < 1 $см^{-1}$) порівняно зі зразком № 1, за винятком смуг 2143,1 $см^{-1}$ (зразок № 1) і 2135,0 $см^{-1}$ (зразок № 3); 938,3 $см^{-1}$ (зразок № 1), 934,9 $см^{-1}$ (зразок № 3). Всі смуги поглинання для зразка № 3 мають більшу інтенсивність у порівнянні із зразком № 1, за винятком смуг 3328,0 $см^{-1}$, 1656,1 $см^{-1}$ і 1555,7 $см^{-1}$ (для зразка № 3). Останні мають на 1—2 % меншу інтенсивність порівняно зі зразком желатина.

Смуга поглинання 938,3 $см^{-1}$ (для зразка № 1), обумовлена деформаційними коливаннями зв'язків О–Н карбоксильної групи, зміщується на спектрі зразка № 2 з агаром (934,6 $см^{-1}$) і має меншу інтенсивність. А на спектрі зразка № 3 вона відповідає 934,9 $см^{-1}$ і її інтенсивність збільшується порівняно зі зразком № 2 і № 1. Одночасно спостерігається зменшення інтенсивності смуги поглинання 3327,0 $см^{-1}$ для зразків № 2 і № 3 порівняно зі зразком № 1. Ця смуга відповідає валентним коливанням зв'язків ОН. Таке збільшення деформаційних коливань свідчить про виникнення міжмолекулярних взаємодій і молекулярної асоціації у драглях желатину за наявності агару й хітозану у сукупності. Такі взаємодії можуть приводити до утворення більш еластичних систем.

Аналіз ІЧ-спектрів сухих плівок драглів модельних систем підтверджує результати дослідження щільності, температур плавлення, структурно-механічних показників для цих систем. Зміщення смуг поглинання для зразка № 2

свідчить про утворення більш міцної структури драглів желатин-агар порівняно із зразком желатина. ІЧ-спектр суміші № 3 показав наявність смуг поглинання близьких за розташуванням порівняно із зразком желатину, проте інтенсивність і зміщення окремих піків (як було проаналізовано вище) свідчить про наявність молекулярної асоціації у драглі, тому за міцністю, еластичністю система № 3 займає проміжне положення між зразками № 1 і № 2, відповідає основним вимогам до готового продукту (температура плавлення драглів 32…34 °С, щільність 520±2 % за Валентом).

Висновки

Визначено структурно-механічні показники для модельних систем: желатин, желатин-агар, желатин-агар-хітозан. Проведено аналіз ІЧ-спектрів сухих плівок цих систем. Встановлено вплив на структуру желатину гідроколоїдів агару та хітозану. Одержані результати добре узгоджуються з попередніми дослідженнями щільності й температури плавлення.

Розроблений комплекс гідроколоїдів за міцністю, еластичністю й температурою плавлення займає проміжне положення між системами желатин і желатин-агар, відповідає основним вимогам для готового продукту (температура плавлення драглів 32…34 °С, щільність 520±2 % за Валентом).

Література

1. *de Wolf F.A.* Collagen and gelatine, Industrial Proteins in Perspective (Progress in Biotechnology) / F.A. de Wolf, W.Y. Aalbersberg, R.J. Hamer, P. Jasperse, H.H.J. de Jongh, C.G. de Kruif, P. Walstra, F.A. de Wolf (eds) // Elsevier Sciences — 2003. — № 5(23). — P. 133—218.

2. *Guedj S.* Crosslinks and Their Role in the Chemistry of Gelatine, IAG Conference, 2005 — Heidelberg.

3. *Jones B.E.* Gelatine: manufacture and physico-chemical properties / B.E. Jones, F. Podczeck, B. Jones (eds) // Pharmaceutical Capsules, London: Pharmaceutical Press. — 2004. — №2(2). — P. 23—60.

4. *Liang H.C.* Crosslinking structures of gelatine hydrogels crosslinked with genipin or a water-soluble carbodiimide / H. C. Liang // J. of Applied Polymer Science. — 2004. — № 91. — P. 4017—4026.

5. *Boral S.* Universal growth of microdomains and gelation transition in Agar hydrogels / S. Boral, A. Saxena, H.B. Bohidar // J. of Physical Chemistry B. — 2008. — № 112(12). — P. 3625—3632.

6. *Labropoulos K.C.* Dynamic rheology of agar gels: theory and experiment. Part II. Gelation behavior of agar sols and fitting of a theoretical rheological model / K.C. Labropoulos, D.E. Niesz, S.C. Danforth, P.G. Kevrekidis // Carbohydrate Polymer. — 2002. — № 50(4). — P. 407—415.

7. *Головко М.П.* Технологія функціонального комплексного гелеутворювача для м'ясних драглевих виробів в оболонці / М.П. Головко, Т.М. Головко, А.О. Скляр // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції ХДУХТ. — Харків, 2005. — С. 7—8.

8. *Аймесон А.* Пищевые загустители, стабилизаторы, гелеобразователи / А. Аймесон (ред.-сост.) // Перев. с англ. д-ра хим. наук С. В. Макарова. — Санкт-Петербург; ИД «Профессия», 2012. — 408 с.

9. *Muzzarelli R.A.A.* Chitin / R.A.A. Muzzarelli // Oxford: Pergamon Press, 1977 [Electronic resource]. — Access mode: http://www.oalib.com/references/8502934.

10. *Ravi Kumar M. N. V.* "A review of chitin and chitosan applications" / M. N. V. Ravi Kumar // Reactive and Functional Polymers. — 2000. — №46(1). — P. 1—27.

11. *Гальбрайх Л.С.* Хитин и хитозан. Строение, свойства, применение, / Л.С. Гальбрайх // Сороковский образовательный журнал. — 2001. — №7(1). — С. 51—56.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ГИДРОКОЛЛОИДОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ НА ОБРАЗОВАВШУЮСЯ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕ

Н.П. Головко, Т.О. Кузнецова, Т.Н. Головко, А.А. Скляр
Харьковский государственный университет питания и торговли

В статье приведены результаты определения структурно-механических показателей модельных систем: желатин, желатин-агар, желатин-агар-хитозан. Проведен анализ ИК-спектров сухих пленок этих систем. Исследовано влияние гидроколлоидив агара и хитозана на структуру желатина. Установлено, что разработанный комплекс гидроколлоидив желатин-агар-хитозан по показателям прочности, эластичности и температуры плавления занимает промежуточное положение между системами желатин и желатин-агар и соответствует основным требованиям к готовому продукту.

Ключевые слова: *желатин, агар, хитозан, желе, гелеобразователь, ИК-спектры, структурно-механические показатели.*