

## СОРБЦІЯ АРОМАТОУТВОРЮЮЧИХ РЕЧОВИН НА БІОПОЛІМЕРНИХ МАТРИЦЯХ

Лашко Н.П., к.х.н., доцент, Єгорова Ю.В., студент

*Запорізький національний університет*

Вивчена сорбція тимолу на желатинових та крохмально-желатинових драглях у залежності від гідрофобності поверхні сорбенту. Експериментально встановлено, що технологічно найбільш перспективними для створення ароматизаторів на основі органічних речовин ароматичного ряду є драглі желатину з високою гідрофобністю поверхні. Показано, що сорбція тимолу з водних розчинів описується ізотермою Ленгмюра та розраховано термодинамічні характеристики сорбції.

*Ключові слова: сорбція, тимол, драглі, желатина, крохмаль, ізотерма.*

Лашко Н.П., Єгорова Ю.В. СОРБЦИЯ АРОМАТООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА БИОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ / Запорожский национальный университет, Украина

Изучена сорбция тимола на желатиновых и крахмально-желатиновых гелях в зависимости от гидрофобности поверхности сорбента. Экспериментально установлено, что технологически наиболее перспективными для создания ароматизаторов на основе органических веществ ароматического ряда есть гель желатины с высокой гидрофобностью поверхности. Показано, что сорбция тимола из водных растворов описывается изотермой Ленгмюра и рассчитаны термодинамические характеристики сорбции.

*Ключевые слова: сорбция, тимол, гель, желатина, крахмал, изотерма.*

Lasko N.P., Egorova J.V. SORPTION OF SMELL-FORMATIVE COMPOUNDS ON BIOPOLIMER MATRIXES / Zaporizhzhya National University, Ukraine

Sorption of thymol on gelatin and starch-and -gelatin jelly, depending on the hydrophobicity of the surface of the sorbent. It was experimentally established, that the most promising technology of the creation of flavors from organic compounds are aromatic jelly gelatin with high surface hydrophobicity. It was also shown that thymol's sorption from the aqueous solutions is described by Langmuir's isotherm and thermodynamic characteristic of sorption were calculated.

*Key words: sorbtssyya, thymol, gel, gelatin, starch, yzoterma.*

### ВСТУП

Сучасна харчова промисловість широко використовує харчові ароматизатори, смакоароматичні добавки для надання та стабілізації аромату і смаку продуктам харчування з метою покращення їх органолептичних характеристик [1]. Харчові ароматизатори випускаються у вигляді рідких та сухих форм (порошків). Сухі форми одержують шляхом змішування рідких ароматизаторів із носієм. Найчастіше носіями являються біополімери – желатина, модифіковані крохмалі, декстрин, гуміарабік [2,3].

Ефективність утримання летких ароматичних речовин (одорантів) на твердих носіях (матрицях), стабільність аромату залежать від структури і властивостей як ароматичних речовин, так і біополімерної матриці. Знання механізмів і закономірностей взаємодії одорантів із носієм дозволить створювати стабільний аромат харчових продуктів та уникати дисбалансу запаху. На сьогоднішній день ці процеси вивчені недостатньо. Кількісні дані отримані тільки для індивідуальних летких органічних речовин або модельних сумішей із використанням як носіїв тільки полісахаридів.

У циклі робіт [4-7] досліджувалась ефективність нативних крохмалів різного походження та кріотекстуратів кукурудзяного крохмалю у зв'язуванні одорантів різних класів. Було встановлено, що зв'язування летких речовин полісахаридами крохмалю відбувається за рахунок гідрофобних кооперативних взаємодій, водневих зв'язків та утворення комплексів включення в спіральних фрагментах амілози та амілопектину, які визначали ступінь зв'язування.

Пошук нових носіїв для створення ефективних сухих форм ароматизаторів привертає увагу до желатини, яка разом із крохмалем є важливою харчовою добавкою і однією із

складових великої групи продуктів харчування. Це зумовило доречність проведення досліджень сорбційної ефективності желатину у зв'язуванні летких ароматичних речовин.

У зв'язку з цим метою нашої роботи було – вивчення закономірностей зв'язування ароматичних речовин біополімерними матрицями – желатиновими та желатино-крохмальними драглями.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами дослідження були: тимол, желатинові та крохмально-желатинові драгли.

Драгли 20% желатини готували за наступною методикою: у хімічний стакан місткістю 300 мл поміщали 20 г желатини, додавали 80 мл дистильованої води і залишали на 20 хв. Після набухання желатини, ставили стакан на водяну баню і нагрівали при температурі 90°C протягом 40 хв. при інтенсивному перемішуванні. Потім розплавлену желатину переливали в чашку Петрі та охолоджували впродовж 18 год. при температурі 5°C.

Крохмально-желатинові драгли готували наступним чином: у хімічний стакан місткістю 300 мл поміщали 20 г желатини і замочували в 70 мл дистильованої води на 20 хв., після чого додавали 10 г кукурудзяного крохмалю і нагрівали суміш при температурі 90°C протягом 40 хв. при інтенсивному перемішуванні. Потім переливали в чашку Петрі та охолоджували впродовж 18 год. при температурі 5°C.

Крайовий кут змочування поверхонь желатинових та крохмально-желатинових драглів визначали за методикою краплі, що розтікається [8].

Концентрацію тимолу визначали фотометричним методом згідно методики [9] при довжині хвилі 410 нм.

Адсорбцію тимолу з 0,1% водних розчинів проводили наступним чином: 50 мл 0,1% водного розчину тимолу з додаванням 2 г сорбенту струшували протягом 60 хв. Кожні 10 хв. відбирали 1 мл розчину і визначали концентрації тимолу, що адсорбувався драглями.

Адсорбцію тимолу з водних розчинів характеризували загальним зв'язуванням (R,%) та коефіцієнтом розподілення (D), які розраховували відповідно за формулами (1,2):

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де  $c_0$  – вихідна концентрація тимолу у водному розчині, моль/л;

$c$  – рівноважна концентрація тимолу у водному розчині, моль/л.

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

де  $V$  – об'єм розчину для сорбції, мл;

$m$  – маса сорбенту, г.

Для побудови ізотерм адсорбції створювали концентраційний ряд тимолу: 1,0; 0,5; 0,25; 0,125; 0,0625; 0,03125 г/дм<sup>3</sup>. До колб вносили по 50 мл розчину тимолу певної концентрації та 2 г драглів і струшували протягом 60 хв. Далі відбирали 1 мл розчину і визначали концентрацію тимолу, що адсорбувався.

Термодинамічні характеристики сорбції розраховували графічним методом. Для цього будували ізотерму адсорбції в координатах  $\frac{1}{T} \div \frac{1}{C}$  (рис. 1):

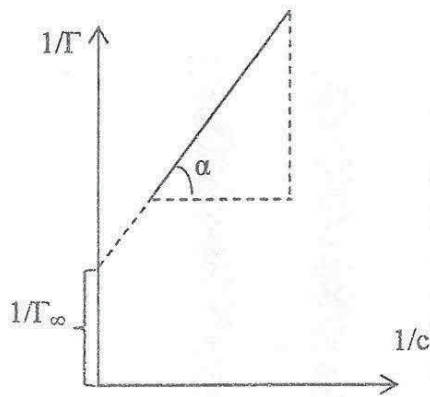


Рис. 1. Графічний метод розрахунку констант адсорбції

Граничну адсорбцію ( $\Gamma_{\infty}$ ) розраховували як відрізок  $1/\Gamma_{\infty}$ , що відсікається при екстраполяції прямої до нульової концентрації. Константу рівноваги адсорбції ( $K_{\text{рівн}}$ ) розраховували за тангенсом кута нахилу ( $\text{tg}\alpha$ ) прямої (формули 3,4):

$$\text{tg}\alpha = 1 / \Gamma_{\infty} \cdot K_{\text{рівн}} \quad (3)$$

$$K_{\text{рівн}} = 1 / \Gamma_{\infty} \cdot \text{tg}\alpha \quad (4)$$

Ізобарно-ізотермічний потенціал (енергію Гібса) розраховували за рівнянням (5):

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{рівн}}, \quad (5)$$

де  $\Delta G$  – енергія Гібса;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – температура 298К.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Результати експериментального визначення величини крайового кута змочування поверхні драглів представлені в табл. 1:

Таблиця 1 – Крайовий кут змочування поверхонь желатинових та крохмально-желатинових драглів ( $P=0,95$ ,  $n=5$ )

| Вид драглів           | Величина кута | Середня величина кута | Квадратичне відхилення, $S_n$ | Довірчий інтервал, $\varepsilon$ | Середня величина кута $\pm \varepsilon$ |
|-----------------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| Желатинові            | 129,0°        | 121,4°                | 5,1°                          | ±6,4°                            | 121,4° ± 6,4°                           |
|                       | 117,0°        |                       |                               |                                  |   |
|                       | 120,0°        |                       |                               |                                  |   |
|                       | 124,0°        |                       |                               |                                  |   |
|                       | 117,0°        |                       |                               |                                  |   |
| Крохмально-желатинові | 64,0°         | 67,0°                 | 3,7°                          | ±4,8°                            | 67,0° ± 4,8°                            |
|                       | 71,0°         |                       |                               |                                  |   |
|                       | 70,0°         |                       |                               |                                  |   |
|                       | 63,0°         |                       |                               |                                  |   |
|                       | 65,0°         |                       |                               |                                  |   |

Згідно з результатами, цікавою особливістю 20% драглів желатину, поверхня яких сформувалась у контакті з повітрям, є дуже висока гідрофобність. Крайовий кут змочування поверхні цих драглів складав 121,4°. При введенні в драгли желатину 10% крохмало величина крайового кута різко падала до 67,0°, що свідчило про гідрофільність поверхні крохмально-желатинових драглів.

Експериментальні результати визначення загального зв'язування тимоли з водних розчинів ( $R\%$ ) та коефіцієнтів розподілення тимоли на 1 г сорбенту ( $D$ ) у залежності від часу сорбції представлені на рис.2 та в табл.2:

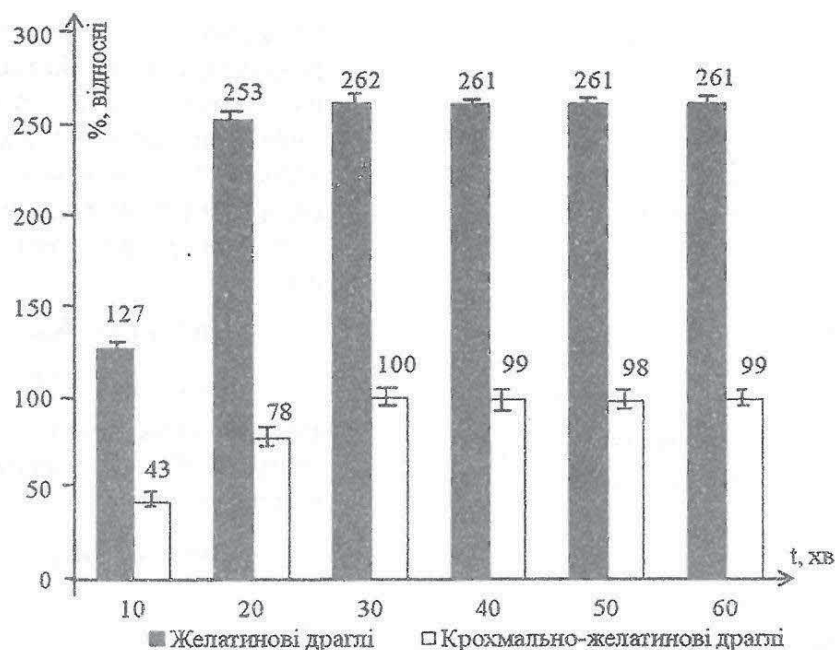


Рис. 2. Загальне зв'язування тимолу в залежності від часу

Таблиця 2 – Коефіцієнт розподілення тимолу в залежності від часу

| Тривалість сорбції (τ), хв. | Коефіцієнт розподілення тимолу, D |                              |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
|                             | Желатинові драглі                 | Крохмально-желатинові драглі |
| 10                          | 7,01                              | 1,88                         |
| 20                          | 17,28                             | 3,62                         |
| 30                          | 18,34                             | 4,83                         |
| 40                          | 18,33                             | 4,79                         |
| 50                          | 18,34                             | 4,73                         |
| 60                          | 18,31                             | 4,75                         |

Згідно з результатами, кількість адсорбованого тимолу зростала при збільшенні контакту розчину з драглями. Через 30 хв. після початку контакту спостерігалася максимальна адсорбція тимолу на желатиновому драглі, загальне зв'язування складало 262 відсотних відсотків, а коефіцієнт розподілення – 18,34. У той же час адсорбція тимолу на крохмально-желатиновому драглі була менша у 2,6 разу, загальне зв'язування складало 100 відсотних відсотків, коефіцієнт розподілення 4,83. В обох випадках кількість сорбованого тимолу далі практично не змінювалася. Адсорбційна рівновага встановлювалася через 2 год.

Для термодинамічної характеристики процесів адсорбції тимоли з водних розчинів були побудовані ізотерми адсорбції в координатах: концентрація адсорбованого тимоли ( $\Gamma$ , ммоль/л на 1 г сорбенту) – рівноважна концентрація тимоли ( $C$ , ммоль/л) (рис.3):

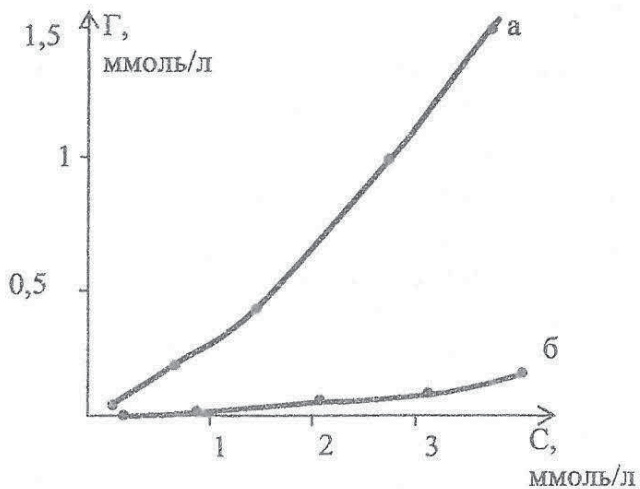


Рис. 3. Ізотерми адсорбції тимоли желатиновими (а) та крохмально-желатиновими (б) драглями

Форми ізотерм адсорбції залежали від ступеня зв'язування тимоли драглями. Так, для желатинового драглю, де зв'язування досягало максимального значення, форма ізотерми S-подібна, а для крохмально-желатинового драглю – увігнута (зв'язування у 2,6 рази менше).

Термодинамічні характеристики адсорбції та ізобарно-ізотермічний потенціал адсорбції розраховані графічним методом та представлені в табл. 3.

Таблиця 3 – Термодинамічні константи адсорбції тимоли з водних розчинів

| Вид сорбенту                 | Гранична концентрація, $\Gamma_{\infty}$ | Тангенс кута нахилу, $\text{tg}\alpha$ | Натуральний логарифм константи рівноваги, $\ln K_{\text{рівн}}$ | Ізобарно-ізотермічний потенціал, $\Delta G$ , Дж/моль |
|------------------------------|--|--|---|---|
| Желатинові драглі            | 10,00                                    | 2,87                                   | -3,36   | -8324,64  |
| Крохмально-желатинові драглі | 1,00                                     | 25,00                                  | -3,22   | -7977,78  |

Одержані дані свідчили про набагато більшу спорідненість тимоли до желатинового драглю, який мав гідрофобну поверхню, ніж до крохмально-желатинового з гідрофільною поверхнею.

Це підтверджувалося не тільки формою одержаних ізотерм сорбції, але і зростанням у 2,6 рази загального зв'язування тимоли із розчинів та більш від'ємним значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу при заміні гідрофільної поверхні сорбенту на гідрофобну. Слабо поляризоване бензойне кільце тимоли переважно адсорбується із розчинів на гідрофобній поверхні сорбенту за рахунок, в основному, гідрофобної взаємодії. Адсорбція тимоли на гідрофільній поверхні сорбенту відбувається, переважно, за рахунок водневих зв'язків між ОН-групою тимоли та ОН-групами сорбенту (крохмаль, желатина). Але низькі показники саме цієї сорбції, на наш погляд, можуть бути пояснені конкуренцією тимоли з великою кількістю зв'язаної води в драглях, яка також може утворювати водневі зв'язки з ОН-групами крохмалю та желатину.

Таким чином, сорбція тимоли з водних розчинів желатиновими та крохмально-желатиновими драглями здійснювалася, переважно, за рахунок гідрофобних взаємодій (на гідрофобній поверхні сорбенту) та водневих зв'язків (на гідрофільній поверхні сорбенту).

Перспективою подальшого дослідження сорбції ароматоутворюючих речовин на біополімерних матрицях є практичне впровадження одержаних результатів для створення нових форм сухих харчових ароматизаторів.

### ВИСНОВКИ

1. Експериментально підтверджено вплив гідрофобної поверхні досліджуваних драглів на їхню здатність сорбувати тимол із водних розчинів.
2. Експериментально встановлено, що технологічно найбільш перспективними для створення ароматизаторів на основі органічних речовин ароматичного ряду є драглі желатину з високою гідрофобністю поверхні.
3. Показано, що сорбція тимола з водних розчинів описується ізотермою Ленгмюра та розраховані термодинамічні характеристики сорбції на желатинових ( $\Gamma_{\infty} = 10,0$ ;  $\Delta G = -8324,64$  Дж/моль) та крохмально-желатинових ( $\Gamma_{\infty} = 1,0$ ;  $\Delta G = -7977,78$  Дж/моль) драгльях.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Чичева-Филатова Л.В. Пищевые и биологически активные добавки / Л.В. Чичева-Филатова, Т.В. Шленская. – М.: МГУТУ, 2004. – 73 с.
2. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки / Сарафанова Л.А. – С.-П.: ГИОРД, 2004. – 808 с.
3. Нечаев А.П. Пищевые добавки / А.П. Нечаев, А.А. Кочеткова. – М.: Колос – Пресс, 2002. – 256 с.
4. Головня Р.В. Газохроматографические определения сорбции ароматообразующих веществ криогубками крахмала / Р.В. Головня, Т.А. Мишарина // Известия академии наук. Серия химическая. – 1998. – №2. – С. 310 – 313.
5. Андриенков В.А. Связывание компонентов эфирных масел различными нативными крахмалами / В.А. Андриенков, А.Н. Полгинов, Т.А. Мишарина // Пищевая промышленность. – 2001. – №10. – С. 63 – 65.
6. Теренина М.Б. Связывание компонентов смеси эфирных масел криотекстуратами кукурузного крахмала / М.Б. Теренина, Т.А. Мишарина // Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – Том 41. – №4. – С. 463-468.
7. Крикунова Н.И. Связывание ароматических соединений полисахаридами кукурузного крахмала / Н.И. Крикунова, М.Б. Теренина, Е.Л. Ручкина, Т.А. Мишарина // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Том 42. – №3. – С. 379 – 382.
8. Моррисон С.Р. Химическая физика поверхности твердого тела / Моррисон С.Р. – М.: Мир, 1980. – 488 с.
9. Коренман Ч.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений / Коренман И.М. – М.: Химия, 1975. – 359 с.