

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ХАРЧОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ УРОНАТНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

Н. В. КОНДРАТЮК¹, Є. П. ПИВОВАРОВ², О. В. ГРЕЦЬКА¹

¹ Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, УКРАЇНА

² Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, УКРАЇНА

³ Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, УКРАЇНА

*email: kondratjukn3105@gmail.com¹

АННОТАЦІЯ Досліджено реологічні властивості гелів харчових плівкоутворюючих на основі композиції «альгінат натрію-пектин» за загальним вмістом сухих речовин 3%. Доведено, що зміни в'язкості залежать від кількісних співвідношень полісахаридів уронатного типу. Зі збільшенням пектинової складової спостерігаються два «падіння» динамічної в'язкості системи, що пов'язано з фазовими переходами та масопереносом вологи у системі гелю. У статті обґрунтовано раціональні співвідношення складових у системі, які дозволяють отримати гелі з високими технологічними характеристиками.

Ключові слова: альгінат натрію; пектин низькоестерифікований амідований; гель; динамічна в'язкість; реологія.

RESEARCH OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE FOOD SYSTEMS BASED ON URONATE POLYSACCHARIDES

N. KONDRAJUK¹, Y. PIVOVAROV², O. HRETS`KA¹

¹ Department of Food Technology Dnipro National University by Oles' Honchar, Dnipro, UKRAINE

² Department of Technology of the Food, Kharkiv State University of Food and Trade, Kharkiv, UKRAINE

³ Department of Food Technology Dnipro National University by Oles' Honchar, Dnipro, UKRAINE

ABSTRACT At present, ecologically safe, non-toxic, water-soluble polysaccharides, as sodium alginate and low-esterified pectin and complex systems based on them are widely used as stabilizers for a variety of disperse systems, in particular hydrogels and food coatings. Most often, the stabilizing effect is due to a marked change in the viscosity of the dispersion medium. Only some modified polysaccharides have a pronounced activity to bind metal ions and the formation of dense hydrogels capable of solidification, depending on the concentration of polysaccharides and structurants. This ability is exhibited by the polysaccharides of the man-made structure. Currently, such systems are actively used in the production of various medicinal wound dressings, cosmetic products and very rarely as food coatings. To achieve the desired properties as food coverings, we have studied the rheological characteristics of solutions of uronate polysaccharides of different composition with a total amount of dry matter - 3%. In this paper, the influence of the composition of hydrogels on the dynamic viscosity of solutions was investigated. The concentrations of sodium alginate (A) and pectin (P) were represented by the following ratios: 3 : 0; 2.7 : 0.3; 2.1 : 0.9; 1.5 : 1.5; 0.9 : 2.1; 0.3 : 2.7, respectively. Concentrations are expressed in wt.%. The rheological properties of the system were studied using a rotational viscosimeter VPN-0.2. The work used a controlled shear stress, the tests were conducted at 20 ° C. The viscosity of the solutions depended on the ratio of the concentrations of polysaccharides. The "anomalous" decrease in viscosity was twice fixed from 0.306 to 0.175 Pa · sec and from 0.213 to 0.188 Pa · sec, which allows us to judge the formation of layers in solutions that have the properties of a non-newtonian liquid.

Keywords: alginate sodium; pectin low-esterified amidated; gel; dynamic viscosity; rheology.

Вступ

Високий рівень небезпеки від впливу надмірної кількості полімерних відходів, таких що не розкладаються у природних умовах є актуальною проблемою сучасності.

На сьогодні, у світі щороку виробляється близько 300 млн тон пластикової продукції. Приблизно 10% потрапляє у океанічні води, усе інше перетворюється на тверді відходи. Це стає суттєвою загрозою для здоров'я людей та екології. Із загальної кількості усього виробництва пластиків – більше 40% припадає на пакувальні матеріали, у тому числі майже половина витрачається на пакування харчових

продуктів [1,2]. Отже, створення таких видів упаковки, що біодеградує, є перспективним напрямом у вирішенні проблем екології харчування та екологізації харчових виробництв.

На сьогодні вже існують достатньо популярні тенденції до створення різних видів пакувальних матеріалів, в основу технології яких покладені фізико-хімічні властивості та хімічний потенціал білків та пептидних комплексів, полісахаридів, поліольних спиртів тощо. Для змінчення матеріалів використовують різні «зшиваючі» агенти. Роль таких відіграють: мінеральні сполуки (солі біонеорганічних елементів [3, 4] та солі неорганічного походження [5,

6]): органічні (харчові кислоти, спирти, пептиди, цукри, харчові волокна, желатин) [7 - 9].

Мають місце технології, де в якості «зшиваючих» агентів використовують синтетичні полімерні сполуки [4,10].

Отже, розробка нових видів пакувальних матеріалів, не здатних спричинити екологічної катастрофи і навіть таких, що підлягають біодеградації, є своєчасною і актуальною для багатьох підгалузей харчової індустрії та сфери послуг у ресторанному господарстві.

Однак при цьому слід враховувати, що тривалість та організація технологічного процесу, а також якість та формостійкість кінцевого виробу залежить від особливостей структури полісахаридів, їх кількісних співвідношень у системі, ступенем гідрофільноти і, особливо, від реологічних властивостей формувальних розчинів. На сьогодні бракує цілісної уяви про реологічні характеристики композицій на основі уронатних полісахаридів, зокрема, високогулуронатного альгінату натрію та низькоетерифікованого амідованого пектину, оскільки дані системи розглядалися різними науковими колективами тільки як гідрогелі. Однак, з вищеозначених систем утворюються міцні, еластичні, прозорі, стійкі упродовж тривалого часу плівки, які можуть самоорганізовуватись на харчовій поверхні, зокрема на кондитерських та шоколадних виробах, та належать до покріттів, що біодеградують в організмі людини.

Мета роботи

Мета роботи полягає у визначенні впливу складу системи, а саме, масового співвідношення уронатних полісахаридів на реологічні властивості харчових систем з метою розробки технології плівкових покріттів, що біодеградують.

Викладення основного матеріалу

Полісахариди уронатної природи, зокрема альгінат натрію та пектин, займають одне з передових місць серед харчових гідроколоїдів. Численні данні про структуроутворення в системах, що містять означені полісахариди, освітлені тільки у питаннях вивчення властивостей гідрогелів. Проте, нами було доведено [11], що на основі даної композиції утворюються міцні, прозорі, нейтральні за смаком та запахом плівки, еластичність яких залежить від масових співвідношень уронатних полісахаридів та концентрації структуроутворювача, наприклад іонів кальцію.

Результати попередніх експериментальних досліджень свідчать, що плівки утворюються за певної концентрації полісахаридів, яка не повинна бути меншою, ніж 2%. Найбільш раціональними для технологічного процесу, тобто такими, що мають низьку динамічну в'язкість і високу плинність, виявилися зразки за масових співвідношень альгінату натрію та пектину – 1,6 : 0,4 відповідно. Однак, такі розчини і процес перетворення гідрогелів на ксерогелі міг розглядатися тільки для глазурування об'єктів, що практично не містять жиру: печиво галетне, крекери, екструдована продукція, хлібобулочні вироби.

Подальші наукові пошуки були направлені на розробку таких модельних гелів, які могли б проявляти спорідненість до продуктів із великим вмістом жиру, наприклад, шоколадних кондитерських виробів. Так, за результатами попередніх випробувань було доведено, що розчини із загальною кількістю уронатних полісахаридів 3% здатні утримуватись на поверхні формованих шоколадних виробів та після аерозольного нанесення розчину, що містить «зшиваючий агент», перетворюватись на гідрогель і, з часом, - на ксерогель. Тому вивчення динамічної в'язкості окреслених розчинів дозволить сформулювати принципи функціонування систем, здатних до самоорганізації і здібних зберігати стійкість при варіюванні зовнішніх умов у широких діапазонах.

Об'єктами дослідження стали розчини уронатних полісахаридів: високогулуронатного альгінату натрію та низькоетерифікованого амідованого пектину у таких співвідношеннях: 3 : 0; 2,7 : 0,3; 2,1 : 0,9; 1,5 : 1,5; 0,9 : 2,1; 0,3 : 2,7 відповідно.

Розчини готували за стандартною методикою з попереднім набряканням у воді за кімнатної температури (18...25 °C). Сухі наважки готували за означених масових співвідношень, перемішували і заливали водою. Час експозиції становив 3 год при періодичному перемішуванні. За цей час розчини ставали гомогенними та прозорими.

Реологічні вимірювання при постійному та динамічному зсуви проводили на ротаційному віскозіметрі ВПН-0,2 з контролюваною напругою зсуву. У режимі постійного зсуву експерименти проводили у діапазоні напруг від 4 до 40 Па.

Під час вибору масових співвідношень полісахаридів виходили з рекомендацій поступового збільшення кількості одного полісахариду (пектину) у системі іншого (альгінату). Порівняння реограм досліджуваних зразків показало, що деякі реопараметри суттєво відрізняються (рис. 1).

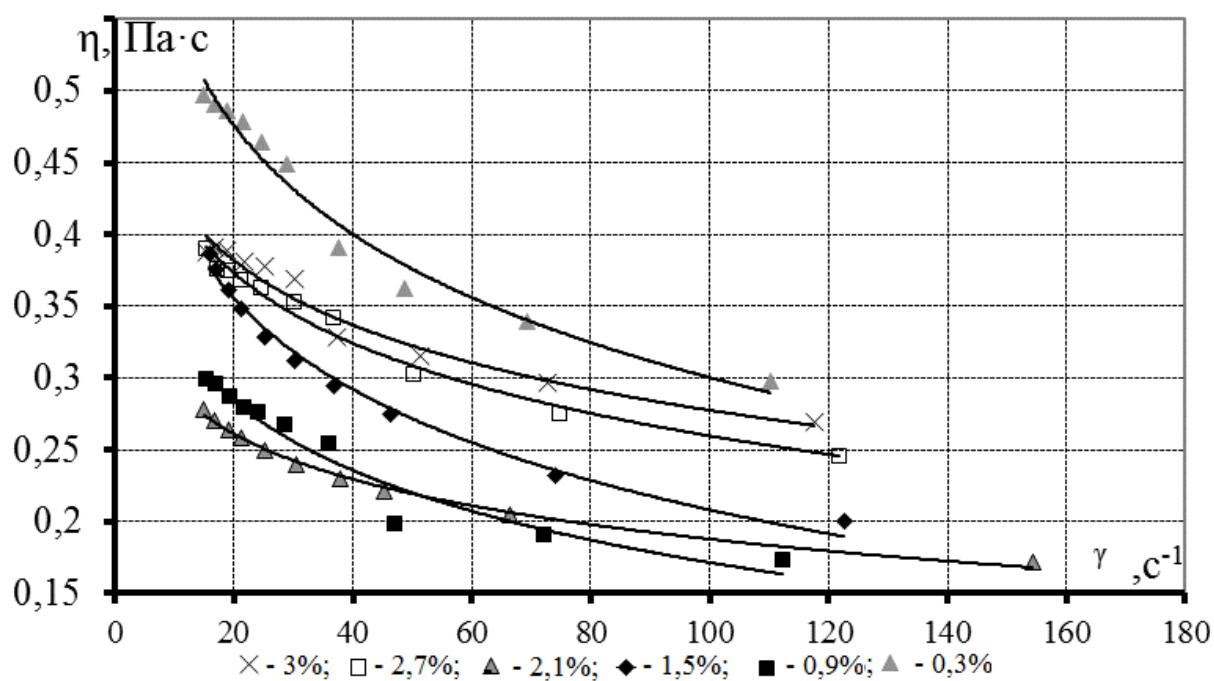


Рис. 1 – Кінетика зміни в'язкості зразків гелів при швидкості зсуву 100 s^{-1} та концентрації альгінату: 3,0; 2,7; 2,1; 1,5; 0,9; 0,3 %

За результатами аналізу реограм було доведено, що в'язкість досліджуваних систем відображає особливості формування сітки полісахаридного гелю, утвореного на основі суміші альгінату натрію та пектину низькоетерифікованого амідованого. Означені системи самоорганізуються за рахунок електростатичного притягування, що виникає між функціональними групами з частково позитивним зарядом ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COONa}$) та частково негативним зарядом ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), що проявляють свою активність у полі розчинника (води).

Обговорення результатів

У зразках з концентрацією альгінату натрію 2,1% було зафіксовано «аномальне» падіння в'язкості з 0,261 до 0,188 Па·с. Це є наслідком збільшення концентрації пектину у системі, який містить функціональні групи з частково позитивним зарядом ($-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$) і єносієм гідрофобних частинок ($-\text{CH}_3$). У цих зразках за рахунок сил електростатичного тяжіння позитивно заряджені частинки пектину максимально наближаються до негативно заряджених частинок альгінату. За рахунок виникнення ван-дер-ваальсових сил відбувається утворення асоціатів, які витісняють молекули води у зовнішні шари системи. Крім того необхідно вказати про наявність гідрофобної взаємодії, яка основана на відштовхуванні гідрофобними групами ($-\text{CH}_3$) молекул води, що знаходиться у найближчому

оточенні молекул полісахаридів. Такі сили також сприяють витісненню молекул води з простору між гідрофобними фрагментами, що сприяє їх дисперсійній взаємодії між собою та структуруванню найближчих молекул води гідратної оболонки з формуванням у ній енергетично вигідної структури. У зв'язку з цим, гідрофобні взаємодії підвищують впорядкованість розташування частинок у системі, тобто зменшують ентропію системи.

Ущільнення полімерних ланцюгів та збільшення молекул води у зовнішніх шарах системи спричиняє «проковзування» гелю між стінками ротаційного віскозиметра і відображається зниженням показника в'язкості при зафіксованій напрям зсуву.

Так протікає процес формування шару гелю, який являє собою ланцюг переплетених полісахаридних волокон альгінату і пектину максимально наблизжених один до одного за рахунок електростатичних взаємодій.

Подальше збільшення в'язкості з 0,188 до 0,213 Па·с, як наслідок внесення компонента з більш ущільненою консистенцією (пектину), і, відповідно, нової порції позитивно заряджених частинок, здатних до перерозподілу за рахунок електростатичних сил взаємодії, свідчить про подальше зв'язування функціональних груп ван-дер-ваальсовими зв'язками в системі полісахаридів за участь розчинника. Як бачимо з кривих (рис. 1) механізм «ущільнення» і «витіснення» знову відбувається, що показано зниженням в'язкості з 0,213 до 0,175 Па·с і дозволяє

висловити думку про формування нового шару переплетених волокон уронатних полісахаридів у системі розчинника з присутністю гідрофобних взаємодій. Подальші зміни в співвідношенні концентрацій полісахаридів в бік збільшення вмісту пектину не супроводжувалися падіннями в'язкості, а навпаки, поступово ці показники збільшувалися, що свідчить про завершення процесів масопереносу вологи та упорядковування полімерних ланцюгів у системі матричного гелю з перерозподілом функціональних груп та зниженням ентропії.

Висновки

В роботі проаналізовані реологічні властивості гелів харчових плівкоутворюючих на основі уронатів (високогулуронатного альгінату натрію і низькоетерифікованого амідованого пектину) із загальною концентрацією полісахаридів - 3%. Концентраційні співвідношення «альгінат : пектин» були представлені такими значеннями: 3 : 0; 2,7 : 0,3; 2,1 : 0,9; 1,5 : 1,5; 0,9 : 2,1; 0,3 : 2,7; 0 : 3. Встановлений характер перебігу в зразках свідчить про складність взаємодій в досліджуваній системі. Так, в зразках зі співвідношеннями альгінат: пектин 2,1 : 0,9 та 0,9 : 2,1 відповідно були виявлені «аномальні» спади в'язкості, що пов'язано з формуванням шарів при фазовому переході першого роду. Режим нестабільного перебігу спостерігається при високих швидкостях зсуву. Зниження в'язкості пояснюється орієнтацією фази, що диспергує вздовж напрямку течії. Оскільки процес формування гелю підпорядковується загальним закономірностям процесу структуроутворення для даних дисперсних систем, питання орієнтації фази було проаналізовано з позиції електростатичних взаємодій функціональних груп високогулуронатного альгінату натрію і низькоетерифікованого амідованого пектину у системі гелю з урахуванням дії розчинника (води).

З аналізу отриманих реопараметрів можна зробити висновок про те, що при малих швидкостях зсуву структура гелів практично повністю відновлюється, навіть в зразках з найбільшою в'язкістю. Зі збільшенням швидкості зсуву руйнування структур починає переважати над процесом відновлення, в зв'язку з чим в'язкість зменшується. Відзначено, що реограми течії у всьому діапазоні вимірювань швидкостей мають нелінійний характер, що свідчить про те, що для руйнування структур необхідно докласти значної деформаційної напруги.

Список літератури

- 1 Клинков, А. С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки / А. С. Клинков, П. С. Беляев, В. К. Скуратов и др. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 112 с.
- 2 Савицкая, Т. А. Съедобные пленки и покрытия: помощь человека окружающей среде или новый продукт питания / Т. А. Савицкая, Е. А. Готина, Х. По // *Биология и химия*. – 2014. – № 6. – С. 3 – 9.
- 3 Pivovarov, P. P. Modeling of low calorie pectin-based product composition / P. P. Pivovarov, E. P. Pivovarov, N. V. Kondratjuk, T. M. Stepanova // *Ukrainian Food Journal*, – 2015. – V.4, Iss. 1. – P. 40 – 49.
- 4 Nesic, A. Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interaction between the components of films and assessment of their antimicrobial activity / A. Nesic, A. Onjia, S. Davidovic, S. Dimitrijevic etc. // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – V. 157. – P. 981 – 990. – doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.054.
- 5 Кондратюк, Н. В. Наукові аспекти технології солодких страв з капсульованими пробiotичними мікроорганізмами : Т 38 монографія / Н. В. Кондратюк, Є. П. Пивоваров, О. П. Неклеса. – Х. : ХДУХТ, 2015. – 138 с.
- 6 Пивоваров, Є. П. Наукове обґрунтування технології структурованої харчової продукції методом іонотропного гелеутворення / Є. П. Пивоваров // автореф. дис. докт. техн. наук. – Харків: ХДУХТ. – 2014. – 26 с.
- 7 Tiantian, W. Formation of hydrogels based on chitosan/alginate for the delivery of lysozyme and their antibacterial activity / W. Tiantian, H. Jiaqi, J. Yangyang, H. Yaqin etc. // *Food Chemistry*. – 2018. – V. 240. – P. 361 – 369. – doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.052.
- 8 De Nobili, M. D. Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the L-(+)-ascorbic acid diffusion from pectin and pectin/alginate films to agar hydrogels that mimic food materials / M. D. De Nobili, A. M. Rojas, M. Abrami, etc. // *Journal of Food Engineering*. – 2015. – V. 165. – P. 82 – 92. – doi: 10.1016/j.jfoodeng.2015.05.014.
- 9 Belščak-Cvitanović, A. Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β-carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin / A. Belščak-Cvitanović, A. Bušić, L. Barišić // *Food Hydrocolloids*. – 2016. – V. 57. – P. 139 – 152. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.01.020.
- 10 Wolfel, A. Post-synthesis modification of hydrogels. Total and partial rupture of crosslinks: Formation of aldehyde groups and recrosslinking of cleaved hydrogels / A. Wolfel, R. R. Marcelo, I. A. I. Cecilia // *Polymer*. – 2017. – V. 116. – P. 251–260. – doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.068.
- 11 Kondratjuk, N. V. Quantum-chemical modeling of urinate polysaccharides dimers in the strategy of creating food biodegraded coatings / N. V. Kondratjuk, S. I. Okovty, Y. P. Pivovarov etc. // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*. – Х. : НТУ «ХПІ». – 2017. - № 41 (1263). – С. 47-52.

Bibliography (transliterated)

- 1 Klynkov, A. S., Belyev P. S., Scuratov, V. K. etc., Recycling and recycling of packaging and packaging, 2010, 112.
- 2 Savitskaya, T. A., Gotina, Y. A., Po, H. Edible films and coatings: a person's help to the environment or a new food product, *Biology and chemistry*, 2014, 6, 3–9.
- 3 Pivovarov, P. P., Pivovarov, E. P., Kondratjuk, N. V., Stepanova, T. M. Modeling of low calorie pectin-based product composition, *Ukrainian Food Journal*, 2015. 4, 1, 40–49.

- 4 **Nesic, A., Onjia, A., Davidovic, S., Dimitrijevic, S. etc.** Design of pectin-sodium alginate based films for potential healthcare application: Study of chemico-physical interaction between the components of films and assessment of their antimicrobial activity, *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157, 981 – 990. – doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.054.
- 5 **Kondratjuk, N. V., Pivovarov, Y. P., Neclesa, O. P.** Scientific aspects of technology of the deserts with capsule probiotic microorganisms : T 38 monography, Kharkiv : KHDUFT, 2015, 138.
- 6 **Pivovarov, Y. P.** Scientific substantiation of the technology of structured foodstuffs by the method of ionotropic gel formation, a ref, Kharkiv : Publishing house HDUHT, 2014, 26.
- 7 **Tiantian, W., Jiaqi, H., Yangyang, J., Yaqin H., etc.** Formation of hydrogels based on chitosan/alginate for the delivery of lysozyme and their antibacterial activity, *Food Chemistry*, 2018, 240, 361–369. – doi: 10.1016/j.foodchem.2017.07.052.
- 8 **De Nobili, M. D., Rojas, A. M., Abrami, M., etc.** Structure characterization by means of rheological and NMR experiments as a first necessary approach to study the L-(+)-
- 9 **Belščak-Cvitanović, A., Bušić, A., Barišić, L.** Emulsion templated microencapsulation of dandelion (*Taraxacum officinale* L.) polyphenols and β-carotene by ionotropic gelation of alginate and pectin, *Food Hydrocolloids*, 2016, 57, 139–152. – doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.01.020.
- 10 **Wolfel, A., Marcelo, R. R., Cecilia, I. A. I.** Post-synthesis modification of hydrogels. Total and partial rupture of crosslinks: Formation of aldehyde groups and recrosslinking of cleaved hydrogels, *Polymer*, 2017, 116, 251–260. – doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.068.
- 11 **Kondratjuk, N. V., Okovyty, S. I., Pyvovarov, Y. P., etc.** Quantum-chemical modeling of uronate polysaccharides dimers in the strategy of creating food biodegraded coatings, *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Collection of scientific works. Series: Innovative studies in students' scientific work.* – NTU «KhPI», 2017, 41 (1263), 47–52.

Сведения об авторах (About authors)

Кондратюк Наталія Вячеславівна – кандидат технічних наук, доцент, Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, доцент кафедри харчових технологій; м. Дніпро, Україна; e-mail: kondratjukn3105@gmail.com.

Natalia Kondratjuk – Associate Professor, PhD Department of Food Technology Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine; e-mail: kondratjukn3105@gmail.com.

Пивоваров Євген Павлович – доктор технічних наук, професор, Харківський державний університет харчування та торгівлі, професор кафедри технологій харчування; м. Харків, Україна; e-mail: pcub@ukr.net.

Evgen Pivovarov – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Technology of the food, Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Kharkiv, Ukraine; e-mail: pcub@ukr.net.

Грецька Оксана Володимирівна – Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, студентка 4 курсу кафедри харчових технологій; м. Дніпро, Україна; e-mail: ksu.gretska@gmail.com.

Oksana Hrets'ka – Oles Honchar Dnipro National University, student 4th years of the Department of Food Technology, Dnipro, Ukraine; e-mail: ksu.gretska@gmail.com.

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Кондратюк, Н. В. Дослідження реологічних властивостей харчових систем на основі уронатних полісахаридів / **Н. В. Кондратюк, Е. П. Пивоваров, О. В. Грецька** // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

Please cite this article as:

Kondratjuk, N., Pivovarov, E., Hrets'ka, O. Research of rheological properties of the food systems based on uronate polysaccharides. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies.* – Kharkiv: NTU "KhPI", 2017, 53 (1274), 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кондратюк, Н. В. Исследование реологических свойств пищевых систем на основе уронатных полисахаридов / **Н. В. Кондратюк, Е. П. Пивоваров, О. В. Грецкая** // Вестник НТУ «ХПИ», Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2017. – № 53 (1274). – С. 84–88. – doi:10.20998/2413-4295.2017.53.13.

АННОТАЦИЯ Исследованы реологические свойства гелей пищевых пленкообразующих на основе композиции «альгинат натрия-пектин» с общим содержанием сухих веществ 3%. Доказано, что изменения вязкости зависят от количественных соотношений полисахаридов уронатного типа. С увеличением пектиновой составляющей наблюдаются два пика «падения» динамической вязкости системы, что связано с фазовыми переходами и массопереносом влаги в системе геля. В статье обоснованы рациональные соотношения составляющих в системе, позволяющие получить гели с высокими технологическими характеристиками.

Ключевые слова: альгинат натрия; пектин низкоэтерифицированный амидированный; гель; динамическая вязкость; реология.

Поступила (received) 17.12.2017