

А.В. Крупин

## АНАЛИЗ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТАРЕНИЯ ГЕЛЕОБРАЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СВЯЗИ С ПРОИЗВОДСТВОМ ИЗ НИХ НАПИТКОВ

Изучен процесс старения гелей компонентов молока в связи с возможностью использования их в технологии молочных напитков. Исследованы изменения, происходящих в межфазных структурах биополимеров в процессе хранения гелеобразных компонентов. Выбраны типы гелеобразователей и способ обработки гелей в связи с использованием его в технологии молочных напитков. Проведен анализ изменения относительного содержания функциональных групп в геле компонентов.

Старение геля, молочный напиток, гелеобразователь, компонент, изменение свойств.

Таблица 1

Кинетика изменения предельного напряжения сдвига в сывороточных гелях

Продолжительность хранения, ч	Предельное напряжение сдвига, Па					
	агар	агароид	пектин	желатин	метилцеллюлоза	крахмал
0	220	241	230	267	92	77
1	228	250	250	270	112	83
2	235	256	276	279	123	90
3	240	263	299	288	130	99
4	246	270	318	299	130	120
5	252	278	329	306	132	120
10	270	282	330	311	115	120
15	278	290	335	320	114	120
20	294	295	325	325	110	108
24	300	300	320	325	108	117
48	313	309	318	325	102	175
72	320	315	315	325	97	110
96	335	300	315	317	97	104
120	349	285	315	305	90	89
144	314	277	315	300	90	80
168	280	270	312	289	85	75
192	261	262	310	277	-	-
216	229	255	310	269	-	-
240	213	249	300	260	-	-
264	210	220	292	254	-	-
288	208	208	280	245	-	-
312	205	203	271	239	-	-
336	200	190	264	230	-	-
360	196	185	250	215	-	-

Старение гелей представляет собой необратимое изменение реологических свойств, при котором молекулы гелеобразователя флокулируют с иммобилизацией дисперсионной среды. При старении дисперсная структура гелей переходит в квазисплошное тело, возникающее в результате нарушения дисперсности. Основным элементом данного процесса является изменение структурной целостности гелеобразователя с момента сближения молекул гидроколлоидов на достаточно близкие расстояния по отношению друг к другу.

Механизм данного явления будем рассматривать по двум направлениям. На первом этапе проведем кинетическую оценку предельного напряжения сдвига с последующим анализом количества высвободившихся функциональных групп, а на втором этапе определим влияние технологических факторов на изменение прочности образованных гелей. Для упрощения восприятия материала приведены результаты исследований только с рациональной концентрацией гелеобразователя, которые указаны ранее.

Для описания изменений, происходящих в межфазных структурах биополимеров, можно использовать закономерности, свойственные твердым телам, что позволяет оценить статистическое время ожидания до начала разрушения этих слоев. По мнению профессора В.Н. Измайловой с сотрудниками необходимо преодоление энергетического барьера активации процесса старения. Старение геля является следствием необратимых изменений материала, скорость накопления которых определяется приложенным напряжением, температурой и природой коллоида.

Старение геля представляет процесс распада структур, в котором за счет флуктуаций преодолевается энергетический барьер, то есть можно реально оценить продолжительность от заданного момента до момента разрушения структуры. В таблице 1 показано кинетическое изменение прочности гелеобразных систем на основе молочной сыrovотки.

Данные, представленные в таблице 1, имеют принципиальное значение в связи с тем, что определяют кинетику изменения прочности образующихся структур. Установлено, что независимо от вида использованного гелеобразователя, изменение предельного напряжения сдвига имеет определен-

ные особенности. Первый участок, которому принадлежат значения предельного напряжения сдвига, свидетельствует об упрочении структуры. Этот процесс происходит во времени таким образом, что для каждого коллоида установлен определенный интервал увеличения значений прочности системы. Так, для агара, агароида, пектина, желатина, метилцеллюлозы и крахмала этот период составляет 120, 72, 15, 20, 3 и 4 часа, соответственно (увеличение прочности составляет 93,7; 23,5; 31,3; 17,8; 29,2 и 35,8%, соответственно). Данный факт, вероятно, связан с возникновением новых связей между веществами сыrovотки и гидратированным гелеобразователем во времени.

Подобный эффект усиливается при объединении частиц в пространстве трехмерной сетки. Установленный механизм перехода тиксотропной

структуры в нетиксотропную можно определить как переход гибкой (метастабильной) системы в состояние относительной устойчивости. В узлах образующейся пространственной сетки находятся функциональные группы. Именно с этим связано завершение формирования трехмерного матрикса с таким соотношением структур, при котором количество свободных узлов решетки со временем завершается.

Дальнейшее хранение сывороточных гелей обуславливает процесс их старения и связано с двумя конкурирующими процессами - эластичной деформацией, медленно убывающей во времени, и накладывающимся на нее пластично-вязким течением, имеющим постоянную скорость. Как свидетельствуют результаты реологических исследований, в единицу времени разрывается такое количество связей, которое не успевает в полной мере восстанавливаться.

Так, для агара и агароида выявлена четкая граница между переходом системы от состояния, соответствующего максимальной прочности, к состоянию разрушения. У пектина, желатина, метилцеллюлозы и крахмала аналогичной зависимости не установлено. Размытая граница изменения прочности геля, связанная с его старением, для сывороточно-пектиновых систем колеблется в интервале от 48 до 216 часов, для желатина от 10 до 120 часов, для метилцеллюлозы и крахмала от 3 до 5 и от 2 до 96 часов, соответственно. Это связано с особенностью межмолекулярного взаимодействия в данных дисперсных системах.

Определив ранее, что на свойства гелей независимо от их состава особое влияние оказывает температура, рассмотрена взаимосвязь между температурой и кинетикой старения сывороточных гелей. В качестве объективного критерия оценки старения сывороточных гелей выбрана продолжительность, показывающая два критических перехода - от завершения образования геля к состоянию относительной устойчивости и от состояния относительной устойчивости к состоянию старения геля.

Анализ результатов проведенных исследований (таблица 2) показывает, что с повышением температуры свойства сывороточных гелей подчиняются общим законам. Так, прочность сывороточных гелей с повышением температуры уменьшается. При температуре 35-40; 35-40; 25-30; 20-25; 10-15 для агара, агароида, пектина, желатина и метилцеллюлозы, соответственно, этого периода вообще не отмечено. Данный факт связан с увеличением теплового движения молекул, которые в этом случае имеют больший радиус вращения, недостаточный для приобретения системами состояния абсолютной устойчивости.

Примечание. В числителе показана продолжительность существования геля в период укрепления его прочности, в знаменателе - период времени, через которое отмечено начало старения геля.

С повышением температуры снижается период времени, после которого отмечается ослабление структуры (начало старения геля), что обусловлено

повышением кинетической энергии системы в результате теплового воздействия. Характерно, что некоторые гелеобразователи позволяют получить гели только в состоянии критических точек. Например, метилцеллюлоза при 5-10°C после трех часов, в течение которых происходит укрепление структуры, начинает изменять реологическое поведение образованных гелей, при котором данный процесс можно назвать старением. Для некоторых гелеобразных систем после окончания технологического процесса вообще не отмечается перераспределения составных элементов (упрочнения структуры не выявлено). В этом случае процесс старения начинается достаточно быстро (продолжительность хранения составляет менее суток).

Таблица 2

Кинетические характеристики сывороточных гелей

Температура, °C	Продолжительность, ч					
	агар	агароид	пектин	желатин	метилцеллюлоза	крахмал
0-5	120/144	72/96	15/240	20/144	3/10	4/96
5-10	48/96	24/48	15/216	20/96	3/3	4/48
10-15	48/48	24/48	10/144	5/96	0/3	4/48
15-20	24/24	24/15	5/96	5/72	0/3	4/48
20-25	20/20	10/10	5/24	0/48	0/3	3/24
25-30	5/10	5/5	0/10	0/10	0/3	3/15
30-35	5/10	0/5	0/5	0/10	0/3	2/10
35-40	0/5	0/2	0/2	0/10	0/3	1/10
40-45	0/5	0/1	0/1	0/10	0/3	1/10

Для определения параметров старения гелей проводили специальные исследования, связанные с оценкой изменений, происходящих с коллоидной фазой гелеобразователей, закономерности связаны с несколькими причинами, важной из которых является изменение относительной молекулярной массы (таблица 3).

В результате проведенных исследований выявлено изменение относительной молекулярной массы коллоидов, которое имеет две противоположные тенденции. Во-первых, увеличение значений относительной молекулярной массы характерно для гелеобразователей в первые часы хранения систем на основе молочной сыворотки. Из рассмотренных гелеобразователей максимальный период, при котором отмечается рост относительной молекулярной массы, установлен у агароида. Данный факт обусловлен двумя причинами - агароид имеет минимальную относительную молекулярную массу, которая при переходе состояния золя в гель увеличивается посредством «сшивки» как между молекулами гелеобразователя, так и между агароидом и сывороточными белками. Это связано с особенностями завершения формирования адсорбционных слоев на границе раздела фаз «гелеобразователь - молочная сыворотка».

Таблица 3  
Изменение относительной молекулярной массы гелеобразователя

Продолжительность хранения, ч	Относительная молекулярная массы, $M \cdot 10^{-2}$					
	агар	агароид	пектин	желатин	метилцеллюлоза	крахмал
0	234	42	283	653	343	587
1	238	43	286	654	350	589
2	241	45	289	658	360	593
3	249	48	291	654	368	599
4	256	49	294	650	371	591
5	270	51	299	641	378	584
10	274	53	305	635	372	580
15	274	58	304	631	365	572
20	274	59	300	628	359	568
24	274	62	299	627	354	564
48	274	65	298	623	350	560
72	274	65	298	620	348	556
96	270	61	297	615	345	551
120	261	60	297	610	340	543
144	252	57	297	603	340	538
168	247	54	297	599	336	531
192	246	53	297	594	331	524
216	242	51	297	592	328	520
240	239	48	297	588	324	514
264	235	46	296	583	320	508
288	231	44	295	581	314	499
312	229	43	295	574	310	491
336	228	41	295	570	308	487
360	227	40	295	566	300	483

Наименьший период времени, при котором происходят изменения относительной молекулярной массы, выявлен у желатина и составляет всего около двух часов. Данный факт обусловлен спецификой образования сольватных оболочек у желатина - из-за большого количества межфазных слоев происходит блокировка тех участков полимерной цепи, у которых возможные места присоединения цепей гелеобразователя становились заблокированными. В целом максимальное увеличение относительной молекулярной массы отмечено у агароида (составляет свыше 50%), минимальное - у желатина (всего 0,8%). Во-вторых, иная тенденция связана с гидролизом молекул гелеобразователей под влиянием внешних и внутренних факторов. Она обусловлена нарушением целостности сольватных оболочек, что приводит к частичной блокировке функциональных групп гидроколлоидов, а также преодолением энергетического барьера активации процесса разрушения.

В реальных условиях старение гелей подчиняется следующему уравнению:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - vP}{k_B \cdot T}\right), \quad (1)$$

где  $\tau$  - напряжение разрыва связей в геле;  
 $\tau_0$  - предэкспоненциальный множитель;  
 $U_0$  - истинная (начальная) энергия активации процесса разрушения;  
 $v$  - структурная постоянная;  
 $k_B$  - постоянная Больцмана;

$P$  - напряжение разрыва;  
 $T$  - абсолютная температура.

Согласно уравнению (1), разрушение геля представляет собой процесс, зависящий от температуры, с повышением которой происходит преодоление энергии  $U_0$ , необходимой для разрыва связей. Таким образом, очевидное влияние температуры на процесс старения связано с переходом энергии активации на уровень, достаточный для разрыва связей, формирующих структуру. Доказательством является высвобождение функциональных групп гелеобразователей, которые принимают непосредственное участие в формировании структуры геля (таблица 4).

Таблица 4

Изменение относительного содержания функциональных групп в геле

Функциональная группа	Относительное содержание функциональных групп, %, после продолжительности хранения, ч							
	0	48	96	144	192	240	288	336
Пектин								
-COOH	100,0	100,0	106,2	113,5	118,3	127,0	134,8	140,2
-COOCH <sub>3</sub>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
-CHO	100,0	100,0	105,0	109,8	114,2	119,5	122,8	126,4
Агар								
-COOH	100,0	100,0	105,6	109,8	114,5	117,0	120,8	127,4
Агароид								
-CHO	100,0	108,2	115,3	123,0	129,6	131,7	145,8	156,4
Желатин								
-CH <sub>2</sub> -OH	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	96,2	92,1	90,4
-COOH	100,0	100,0	98,2	94,3	91,0	89,6	88,7	84,9
-NH <sub>2</sub>	100,0	102,8	107,3	110,0	114,2	119,1	121,6	124,3
Метилцеллюлоза								
-CH <sub>3</sub>	100,0	100,0	100,0	107,0	111,5	114,8	129,6	131,8
Крахмал								
-COOH	100,0	100,0	102,3	105,8	108,2	114,0	119,5	120,9

Выявленные особенности процесса старения гелей позволяют оценить степень взаимодействия функциональных групп гелеобразователей в процессах получения дисперсных систем на основе молочной сыворотки. Сведения, полученные в результате обработки экспериментальных данных, показали, что старение гелей напрямую связано с высвобождением из трехмерной сетки групп, которые ее формируют. Следует, однако, констатировать, что при этом возможно их участие в образовании новых типов связей. Это доказано при определении относительного числа групп -CH<sub>2</sub>-OH и -COOH в желатине.

В общем случае гелеобразные системы на основе молочной сыворотки относятся к псевдоустойчивым системам. В результате их старения происходит переориентация частиц в трехмерной системе с выпрессовыванием дисперсионной среды (большинство гелей обладают синерезисом). В многокомпонентных системах старение происходит в меньшей степени в результате частичного поглощения дисперсионной фазы компонентами геля за счет физико-химических взаимодействий в системе

и образованием новых типов связей, которые не позволяют системе полностью перейти в абсолют-

но устойчивое (стабильное) состояние без разделения на несколько взаимно автономных фаз.

ООО ХК «СДС-Алко»  
650066, Россия, г. Кемерово, пр. Октябрьский 53/2

## **SUMMARY**

**A.V. Krupin**

### **The analysis of laws of ageing gel formation components In connection with manufacture from them drinks**

Process ageing of gels of components of milk in connection with possibility there is using in technology of dairy drinks is studied. Changes are investigated, occurring shchih in interphase structures of biopolymers in the course of storage gel components. It is chosen types gel and a way of processing of gels in connection with is polzovaniem it in technology of dairy drinks. The analysis of change of the relative maintenance of functional groups in gel of components is carried out.

Gel ageing, dairy drink, gel formation, a component, change of propertie.