

УДК 637.131:677.044.12

А.Н. Архипов, А.В. Позднякова, А.В. Крупин, М.В. Баканов**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
И СОСТАВА СТАБИЛИЗАТОРОВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

В результате сравнительного исследования микроструктуры и состава различных стабилизаторов растительного происхождения установлено, что характеристики анализируемых стабилизаторов отличаются по размерам и форме частиц, плотности их расположения.

С помощью электронного микроскопа исследован состав стабилизаторов структуры. Получены спектрометрические профили химического состава, определено соотношение основных элементов в стабилизаторах структуры. Выявлены некоторые сходства в наличии тех или иных химических элементов, а также их соотношение в составе у стабилизаторов структуры одного типа (карбоксиметилцеллюлозы, камеди и пирофосфата натрия).

Проведена математическая обработка микрофотографий стабилизаторов структуры, созданы маски, определяющие содержание микропустот частиц исследуемых стабилизаторов структуры.

Стабилизаторы структуры, фальсификация, микроструктура, карбоксиметилцеллюлоза, альгинат натрия, пирофосфат натрия, ксантановая камедь.

Введение

Молочные продукты являются важнейшим компонентом в рационе питания человека. На их долю приходится 20% удовлетворения потребностей человека в белке и 30% – в жире. В области производства молочных продуктов приоритетным направлением является создание продуктов с заданными свойствами, с комплексным использованием сырья и материалов [1].

Важное место в оценке качества молочных продуктов занимает контроль соблюдения научно обоснованных рецептур и определения сырьевого состава готовой продукции на соответствие требованиям нормативной документации. На рынке молока и молочных продуктов, пользующихся стабильным спросом, находятся сотни их наименований, многие из которых активно рекламируются, поэтому соблазн фальсификации молочной продукции всегда имеется как у ее реализатора, так и у производителя. В связи с этим для исключения из торговли недоброкачественной и фальсифицированной продукции необходимо использовать объективные методы идентификации сырьевого состава молочной продукции [2].

В настоящее время особенно остро стоит вопрос о значимости достоверного определения видовой принадлежности компонентов молочной продукции вследствие распространяющейся фальсификации продуктов стабилизаторами консистенции. Подходы к использованию заключаются в смешении их с пищевыми веществами с последующим переводом жидких систем в гелеобразное состояние. Среди известных на данный момент стабилизаторов структуры широко применяются анионные полисахариды как природного (пектин, агар, агароид, пирофосфат), так и искусственного (окисленный крахмал) происхождения. За рубежом большое распространение получили альгинаты, производные целлюлозы, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), а также различные камеди [3].

Одним из классических стабилизаторов структуры является агар, широко применяющийся в кондитерской промышленности. Однако нарастающий дефицит источника агара вызвал необходимость его замены другими стабилизаторами структуры. На-

пример, к одним из перспективных стабилизаторов структуры можно отнести различного рода пектины. В настоящее время они используются в пищевой и фармацевтической промышленности. Пектины способны образовывать гелеобразные системы, характеризующиеся специфическим набором физико-химических свойств. Кроме того, было установлено, что пектин оказывает благоприятное действие на организм человека, а ресурсы для производства пектина практически неограниченны [4].

Цель исследования заключается в сравнительном исследовании микроструктуры и состава различных стабилизаторов структуры растительного происхождения в связи с разработкой методов выявления их фальсификации.

Объекты и методы исследований

Объектами исследований являлись пять видов стабилизаторов консистенции: карбоксиметилцеллюлоза КМЦ Акуцель 3265, КМЦ 4500–6000, альгинат натрия НО4-600, пирофосфат натрия SAPP 40, ксантановая камедь.

Анализ микроструктуры стабилизаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили с использованием растрового электронного микроскопа JSM-7500 FA. Для каждого образца на растровом электронном микроскопе выполняли снимки увеличением от 100 до 500 раз.

Для исследования состава стабилизаторов структуры использовали анализирующую станцию JEOLJED-2300, с помощью которой методом рентгеноспектрального микроанализа получали спектрометрические профили, позволяющие определить химический состав стабилизаторов структуры.

Математическая обработка микрофотографий стабилизаторов структуры заключалась в определении содержания микропустот с помощью программы Corel Photo Paint X3, где проводилось создание маски путем выделения элементов по цвету, перевод фотографии в бинарное изображение и определение содержания искоемых элементов с помощью гистограммы.

Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры проводили для пяти видов стабилизаторов структуры с различной насыпной плотностью (табл. 1).

Таблица 1

Насыпная плотность исследуемых стабилизаторов структуры

Стабилизатор структуры	Насыпная плотность, г/дм ³
КМЦ Акуцель 3265	450
КМЦ 4500–6000	490
Альгинат натрия HO4-600	600
Пирофосфат натрия SAPP 40	710
Ксантановая камедь	830

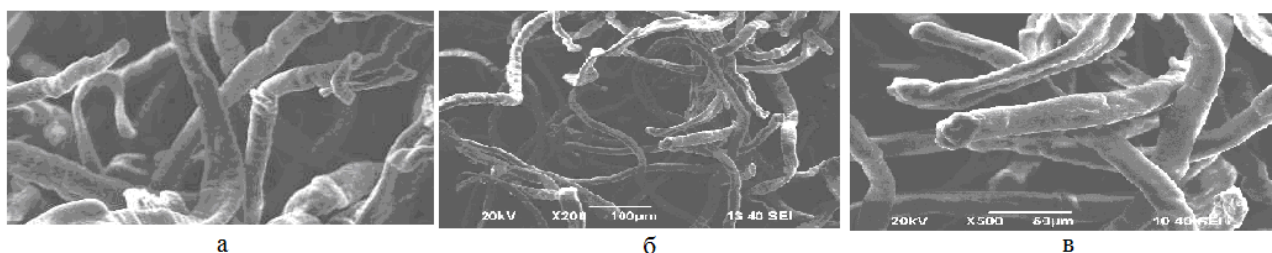
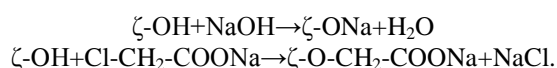


Рис. 1. Микроструктура КМЦ Акуцель 3265 при кратности увеличения: а – 100 раз; б – 200 раз; в – 500 раз

КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) является солью слабой карбоновой кислоты, полученной при взаимодействии монохлорацетата натрия со щелочной целлюлозой по следующим реакциям:



Каждая ангидропироназная единица молекулы карбоксиметилцеллюлозы содержит три OH-группы, способные вступать в реакцию с монохлорацетатом натрия. Теоретически существует возможность замещения всех трех OH-групп, однако на практике степень замещения КМЦ составляет 0,4–1,2. При степени замещения, равной 0,5 и 0,8, величины рК карбоксильных групп составляют соответственно 4,0 и 4,4. При уровне рН 7,0 и 5,0 около 90% и 10% карбоксильных групп находятся в солевой форме. Карбоксиметилцеллюлоза является ионогенным эфиром целлюлозы, поэтому ее стабилизирующий эффект зависит от концентрации соли и других свойств среды.

В табл. 2 приведен компонентный состав КМЦ Акуцель 3265.

Таблица 2

Компонентный состав КМЦ Акуцель 3265

Элемент	Относительная масса, %
Углерод	31,15±0,93
Азот	21,90±0,65
Кислород	42,78±1,28
Натрий	4,01±0,12
Хлор	0,07±0,002

На рис. 1 приведены микрофотографии КМЦ Акуцель 3265 при увеличении в 100, 200 и 500 раз. Из полученных микрофотографий видно, что структура КМЦ Акуцель 3265 состоит из дисперсных элементов, представленных в виде удлиненных волокон с неровной поверхностью, диаметр которых составляет порядка 20–30 мкм. КМЦ Акуцель 3265 характеризуется самой низкой насыпной плотностью из всех исследованных стабилизаторов структуры, которая составляет 450 г/дм³.

Из представленных результатов следует, что в КМЦ Акуцель 3265 преобладает кислород (42,78%). Наименьшим содержанием характеризуется хлор (0,07%).

Для определения микропустот у КМЦ Акуцель 3265 была использована микрофотография, приведенная на рис. 1а. В данном случае возникла необходимость фильтрации элементов, присутствующих на дальнем плане за счет повышения контрастности и ручной коррекции маски. Результаты определения микропустот в КМЦ Акуцель 3265 представлены на рис. 2.

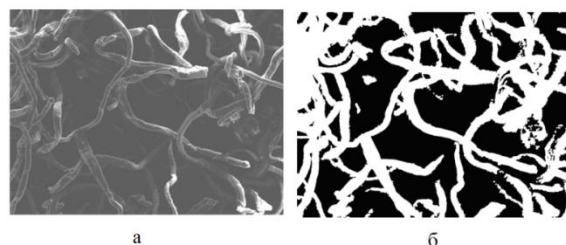


Рис. 2. Результаты определения доли микропустот КМЦ Акуцель 3265:

а – микрофотография с увеличением в 100 раз; б – маска микрофотографии, представленной на рис. 2а

По результатам гистограммы искомое содержание микропустот в КМЦ Акуцель 3265 составило 51,24±2,2%.

Таким образом, микроструктура КМЦ Акуцель 3265 характеризуется низкой насыпной плотностью 450г/дм³, элементы которой представлены в виде удлиненных волокон диаметром 20–30 мкм. В химическом составе КМЦ Акуцель 3265 присутствуют такие элементы, как углерод, азот, кислород, натрий и хлор.

Содержание микропустот в исследуемом стабилизаторе структуры составило $(51,24 \pm 2,2)\%$.

На рис. 3 приведены микрофотографии структуры КМЦ 4500–6000 при увеличении в 100, 200 и 500 раз.

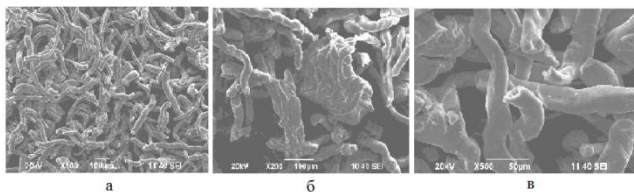


Рис. 3. Микроструктура КМЦ 4500–6000 при кратности увеличения:
а – 100 раз; б – 200 раз; в – 500 раз

Из полученных микрофотографий видно, что микроструктура стабилизатора структуры КМЦ 4500–6000 схожа с КМЦ Акуцель 3265, однако вследствие большей насыпной плотности (490 г/дм^3) элементы КМЦ 4500–6000 расположены более плотно. Из рис. 3б, в видно, что некоторая часть волокон структуры КМЦ 4500–6000 находится в сплетенном состоянии, образуя крупные скопления дисперсных элементов размером свыше 200 мкм. Диаметр волокон составляет 20–35 мкм.

В табл. 3 представлены результаты определения химического состава КМЦ 4500–6000. По сравнению с КМЦ Акуцель 3265, в данном стабилизаторе структуры наблюдается большее содержание кислорода, натрия и хлора и меньшее содержание углерода и азота.

Таблица 3

Компонентный состав КМЦ 4500–6000

Элемент	Относительная масса, %
Углерод	$28,84 \pm 0,86$
Азот	$17,29 \pm 0,52$
Кислород	$48,01 \pm 1,44$
Натрий	$5,63 \pm 0,17$
Хлор	$0,24 \pm 0,01$

На рис. 4 приведены результаты определения микропустот КМЦ 4500–9000. Для этих целей была использована микрофотография, представленная на рис. 3а.

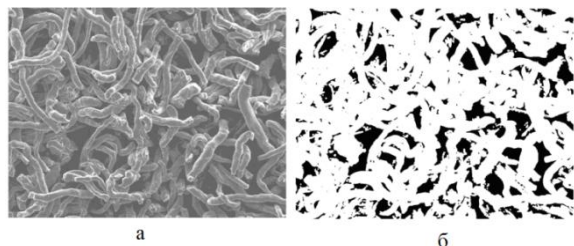


Рис. 4. Результаты определения доли микропустот КМЦ 4500–6000:
а – микрофотография с увеличением в 100 раз;
б – маска микрофотографии, представленной на рис. 4а

В данном случае вследствие того, что элементы КМЦ 4500–6000 недостаточно четко выделялись на общем фоне по цветовому параметру, после выделения по цвету было применено уменьшение границ выделения на 2 пикселя с помощью абриса выделения.

Искомое содержание микропустот у КМЦ 4500–6000 по гистограмме составило $(20,28 \pm 1,2)\%$.

Из представленных результатов исследований следует, что в микроструктуре КМЦ 4500–6000 присутствуют волокна неправильной формы диаметром 20–35 мкм, в химическом составе присутствует углерод, азот, кислород, натрий и хлор, а содержание микропустот составило $(20,28 \pm 1,2)\%$.

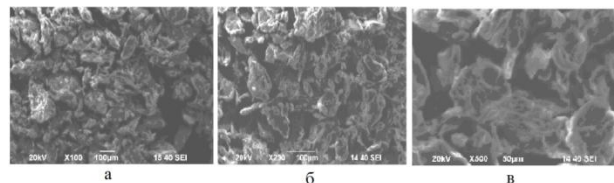


Рис. 5. Микроструктура альгината натрия НО4-600 при кратности увеличения:
а – 100 раз; б – 200 раз; в – 500 раз

На рис. 5 приведены микрофотографии альгината натрия НО4-600 при увеличении в 100, 200 и 500 раз. Из рис. 5 видно, что структура элементов альгината натрия НО4-600 состоит из дисперсных частиц неправильной формы размером от 20 до 250 мкм. На их поверхности имеются кристаллические образования. Форма частиц может быть как округлой, так и вытянутой. Насыпная плотность альгината натрия НО4-600 составляет 600 г/дм^3 .

Компонентный состав альгината натрия НО4-600 приведен в табл. 4. Из полученных данных видно, что отличительной особенностью альгината натрия НО4-600, по сравнению с ранее рассмотренными стабилизаторами структуры, является наличие кальция и отсутствие азота. В альгинате натрия НО4-600 преобладает кислород ($52,91\%$). Наименьшим содержанием характеризуется хлор ($0,19\%$).

Таблица 4

Компонентный состав альгината натрия НО4-600

Элемент	Относительная масса, %
Углерод	$37,37 \pm 1,12$
Кислород	$52,91 \pm 1,58$
Натрий	$9,26 \pm 0,28$
Хлор	$0,19 \pm 0,006$
Кальций	$0,27 \pm 0,01$

На рис. 6 приведены фотографии микропустот в структуре альгината натрия НО4-600, полученные путем обработки микрофотографии, изображенной на рис. 5а.

По полученной маске (рис. 6б) было определено искомое содержание микропустот, которое составило $(33,79 \pm 1,1)\%$.

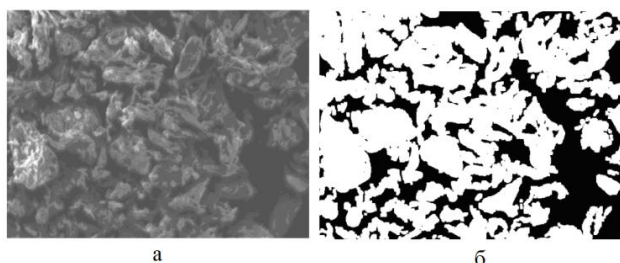


Рис. 6. Микропустоты альгината натрия HO4-600:
а – микрофотография с увеличением в 100 раз;
б – маска микрофотографии, представленной на рис. 6а

Таким образом, основными элементами структуры альгината натрия HO4-600 являются дисперсные частицы неправильной формы размером 20–250 мкм с кристаллическими образованиями на поверхности. В состав альгината натрия HO4-600 входит углерод, кислород, натрий, хлор и кальций. По результатам математической обработки микрофотографии содержание микропустот в данном стабилизаторе структуры составляет $(33,79 \pm 1,1)\%$.

На рис. 7 приведены микрофотографии пирофосфата натрия SAPP 40 при увеличении в 100, 200 и 500 раз.

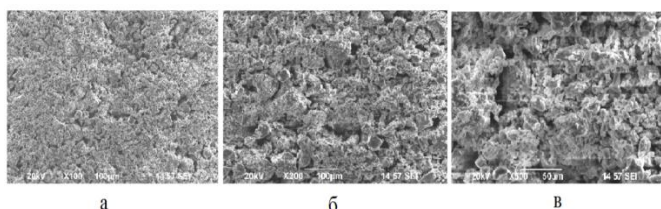


Рис. 7. Микроструктура пирофосфата натрия SAPP 40 при кратности увеличения:
а – 100 раз; б – 200 раз; в – 500 раз

Микроструктура пирофосфата натрия SAPP 40 характеризуется плотным расположением и большой площадью покрытия. Размер частиц составляет 5–90 мкм. Данный стабилизатор структуры обладает высокой насыпной плотностью, равной 710 г/дм^3 .

Результаты анализа компонентного состава пирофосфата натрия SAPP40 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Компонентный состав пирофосфата натрия SAPP 40

Элемент	Относительная масса, %
Углерод	$8,21 \pm 0,25$
Кислород	$51,94 \pm 1,55$
Натрий	$18,22 \pm 0,54$
Фосфор	$21,63 \pm 0,65$

На рис. 8 приведены результаты определения микропустот у пирофосфата натрия SAPP 40.

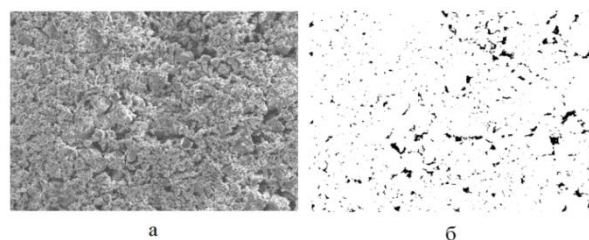


Рис. 8. Результаты определения доли микропустот пирофосфата натрия SAPP 40:
а – микрофотография с увеличением в 100 раз;
б – маска микрофотографии, представленной на рис. 8а

Анализ результатов, представленных на рис. 8, свидетельствует о том, что содержание микропустот в нем составило $(3,26 \pm 0,1)\%$.

Таким образом, структура пирофосфата натрия SAPP 40 состоит из плотно расположенных мелкодисперсных частиц неправильной формы размером 5–90 мкм. Доля микропустот составляет $(3,26 \pm 0,1)\%$.

Микрофотографии ксантановой камеди при увеличении в 100, 200 и 500 раз приведены на рис. 9.

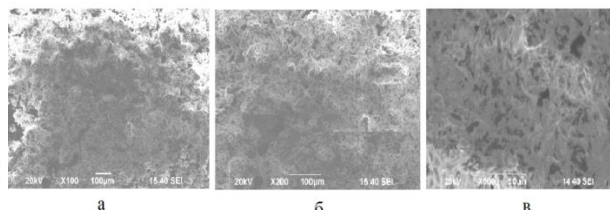


Рис. 9. Микроструктура ксантановой камеди при кратности увеличения:
а – 100 раз; б – 200 раз; в – 500 раз

Ксантановая камедь характеризуется наибольшей насыпной плотностью из всех исследованных стабилизаторов структуры, которая составляет 830 г/дм^3 . Ксантановая камедь имеет плотно расположенную мелкодисперсную структуру. Большая часть гранул выгнутой формы, их размер составляет от 5 до 40 мкм (рис. 9б). Такой размер частиц обеспечивает быстрое формирование высоковязкого раствора как в горячих, так и в холодных пищевых системах и приводит к образованию хороших качественных показателей пищевых продуктов. Некоторая часть элементов ксантановой камеди образует конгломераты. В ее структуре также имеются микропустоты неправильной формы (рис. 9а).

В табл. 6 приведен компонентный состав ксантановой камеди.

Таблица 6

Компонентный состав ксантановой камеди

Элемент	Относительная масса, %
Углерод	$30,08 \pm 0,90$
Азот	$23,42 \pm 0,70$
Кислород	$46,38 \pm 1,39$
Калий	$0,12 \pm 0,004$

В ксантановой камеди присутствуют такие элементы, как углерод, азот, кислород и калий.

Для определения содержания микропустот у ксантановой камеди была использована микрофотография со степенью увеличения в 500 раз, так как она обеспечивает наименьшую степень погрешности. Соответствующие результаты приведены на рис. 10. Искомое содержание микропустот в структуре ксантановой камеди составило $(6,51 \pm 0,3) \%$.

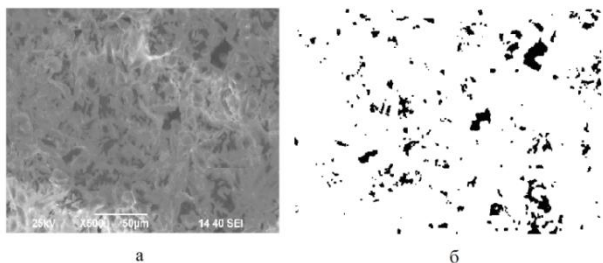


Рис. 10. Результаты определения доли микропустот ксантановой камеди:

а – микрофотография с увеличением в 500 раз;
б – маска микрофотографии, представленной на рис. 10а

Таким образом, микроструктура ксантановой камеди состоит из плотно расположенных гранул вытянутой формы, размер которых составляет 5–40 мкм. В компонентном составе присутствует углерод, азот, кислород и калий. По результатам математической

обработки доля микропустот в ксантановой камеди составляет $(6,51 \pm 0,3) \%$.

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что из всех исследованных стабилизаторов структуры ксантановая камедь характеризуется наименьшей удельной поверхностью ($9,07 \cdot 10^6 \text{ см}^2$). Это обуславливает ее наибольшую насыпную плотность (830 г/дм^3). В альгинате натрия HO4-600 не обнаружено азота. Натрий не был обнаружен в ксантановой камеди. Хлор не был обнаружен в пирофосфате натрия SAPP 40. В целом такие элементы, как углерод, азот, кислород, натрий, хлор, были обнаружены в большем или меньшем количестве во всех исследованных стабилизаторах структуры.

Выявлено, что элементы структуры всех видов карбоксиметилцеллюлозы присутствуют в форме удлиненных волокон размером от 15 до 60 мкм. При этом в КМЦ 4500–6000 наблюдаются сплетения волокон в более крупные элементы размером свыше 200 мкм. Размеры элементов альгината натрия HO4-600 равны 20–250 мкм. В пирофосфате натрия SAPP 40 присутствуют мелкодисперсные, плотно расположенные частицы, размер которых составляет 5–90 мкм. Элементы ксантановой камеди отличаются удлиненной формой, меньшими размерами – от 5 до 40 мкм и более плотным расположением частиц, что обусловлено большой насыпной плотностью данного стабилизатора, равной 830 г/дм^3 .

Список литературы

1. Данкверт, С.А. Современное состояние и перспективы развития молочного комплекса России / С.А. Данкверт, И.М. Дукин // Молочная промышленность. – 2006. – №1. – С. 10–11.
2. Макеева, И.А. Научные подходы к формированию понятий потребительских свойств и характеристик молочных продуктов в период интенсивного развития их ассортимента / И.А. Макеева // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2006. – № 3. – С. 48–53.
3. Самуйлова, О.К. Функции стабилизаторов и эмульгаторов в молочных продуктах / О.К. Самуйлова, Л.Я. Владимирова // Переработка молока. – 2004. – №2. – С. 22.
4. Берегова, И.В. Пектины и каррагинаны в молочных продуктах нового поколения / И.В. Берегова // Молочная промышленность. – 2006. – №6. – С. 44–46.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842)73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY

A.N. Arhipov, A.V. Pozdnaykova, A.V. Krupin, M.V. Bakanov

COMPARATIVE RESEARCH OF MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF STABILIZERS FROM PLANT RAW MATERIALS

It has been established that characteristics of the investigated stabilizers differ in the size and form of the particles, the density of their arrangement.

The composition of structure stabilizers was investigated with the electronic microscope. Spectrometer profiles of the chemical composition have been obtained, the correlation of basic elements in structure stabilizers has been defined. Similarities in the availability of some chemical elements and their compositional correlation in the structure stabilizers of one type (CMC, gum and a sodium pyrophosphate) have been revealed.

Mathematical processing of microphotos of structure stabilizers has been carried out; the masks defining the microemptiness in the structure of investigated stabilizer particles have been created.

Structure stabilizers, falsification, microstructure, carboxymethylcellulose, sodium alginate, sodium pyrophosphate, ksantano guma.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

