РОЗДІЛ 5. БІООРГАНІЧНА ХІМІЯ ТА БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ СПОЛУКИ

УДК 547.458 : 664-035.66

СОРБЦІЙНА АКТИВНІСТЬ ПРИРОДНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ У ЗВ'ЯЗУВАННІ АРОМАТОУТВОРЮЮЧИХ РЕЧОВИН

Вакуліна Д.С., студент, Лашко Н.П., к.х.н., ст.викладач,
Чаусовський Г.О., к.т.н., доцент

Запорізький національний університет

Вивчена сорбційна активність суспензій та золів кукурудзяного та картопляного крохмалів у зв'язуванні тимолу із водних розчинів різних концентрацій. Експериментально установлено, що золі крохмалів зв'язують тимол із водних розчинів у середньому на 10% більше ніж суспензії. Виявлений ефект більшої сорбційної активності кукурудзяного крохмалю порівняно з картопляним, що робить його технологічно більш перспективним для створення харчових ароматизаторів.

Ключові слова: харчові ароматизатори, природні полісахариди, сорбція, крохмаль, тимол, золі, суспензії.

Вакулина Д.С., Лашко Н.П., Чаусовский Г.А. СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ В СВЯЗЫВАНИИ АРОМАТООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ / Запорожский национальный университет, Украина

Изучена сорбционная активность суспензий и золей кукурузного и картофельного крахмалов в связывании тимола из водных растворов разных концентраций. Экспериментально установлено, что золи крахмалов связывают тимол из водных растворов в среднем на 10% больше, чем суспензии. Установлен эффект большей сорбционной активности кукурузного крахмала в сравнении с картофельным, что делает его технологически более перспективным для создания пищевых ароматизаторов.

Ключевые слова: пищевые ароматизаторы, естественные полисахариды, сорбция, крахмал, тимол, золи, суспензии.

Vakulina D.S., Lashko N.P., Chausovskiy G.A. SORPTION ACTIVITY OF NATURAL POLYSACCHARIDES WITH CONNECTING AROMATIC SUBSTANCES / Zaporizhzhya national university, Ukraine

Sorption activity of suspensions and zoley of corn and potato starches is studied in fastening of thymol from water solutions of different concentrations. It is experimentally set that zoli of starches link a thymol from water solutions on the average on 10% more than suspensions. Found out the effect of greater sorption activity of corn starch by comparison to a potato, that does it technologically more perspective for creation of food flavours.

Key words: food flavours, natural polysaccharidess, persorption, starch, thymol, to the ash, suspension.

ВСТУП

Сучасна харчова промисловість широко використовує харчові ароматизатори та смакоароматичні домішки, котрі значно покращують органолептичні характеристики продуктів, збільшують їх споживчий попит. Функціональне призначення харчових ароматизаторів:

- створення широкого асортименту харчової продукції;
- відновлення смаку і аромату продукції, загублених при переробці сировини;
- стандартизація смаку і аромату продукції;
- посилення наявного смаку і аромату продукції;
- додання аромату продукції, що не має власного характерного смаку;

- модифікація смаку і аромату готового продукту за наявності неприємних для споживача присмаків, наприклад, аспартама в дієтичних напоях [1].

Основною причиною широкого вживання харчових ароматизаторів є нестійкість та летючість більшості смакоароматичних речовин натуральних продуктів. Велика частина їх втрачається в процесі переробки, а також швидко руйнується при технологічній обробці під впливом температури і фізико-хімічних процесів. Вживання сировини, яка була піддана заморожуванню, концентратів фруктів і овочів, впровадження нових технологій виробництва і переробки сільськогосподарської сировини вимагає відновлення органолептичних властивостей продуктів [3].

У даний час харчовий ароматизатор є смакоароматичною речовиною або сумішшю смакоароматичних речовин натурального і синтетичного походження, розчинених в органічному розчиннику або нанесених на сухий інертний харчовий носій.

Харчовий ароматизатор може включати від 5 до 50, а інколи більше 100 індивідуальних компонентів. Залежно від вживаної сировини і смакоароматичних речовин ароматизатори підрозділяються за статусом на ароматизатори натуральні, ідентичні натуральним і штучні [6].

Ароматизатори залежно від форми випуску діляться на рідкі, сухі (порошкоподібні, гранульовані) і пастоподібні.

Рідкі ароматизатори випускають у вигляді розчинів або емульсій. Емульсійна форма ароматизатора є сумішшю нерозчинних смакоароматичних речовин і розчинника, що диспергують і стабілізують за допомогою речовин, емульгаторів, для отримання однорідної рідини, стійкої протягом довгого часу.

Сухі ароматизатори отримують декількома способами [2]:

- нанесенням композиції смакоароматичних речовин на сухий носій. Цей метод застосовний лише для малолетких і стійких до окислення смакоароматичних компонентів;
- нанесенням дрібнодисперсної композиції (емульсії) на носій з подальшим інкапсулюванням;
- здобуттям емульсії смакоароматичних композицій в розчині інкапсулюючого агента з подальшою розпилюючою сушкою.

Для виготовлення таких ароматизаторів та домішок використовують інертні високомолекулярні носії - в основному модифіковані крохмалі; мальтодекстрини. Леткі компоненти, що забезпечують запах та смак домішкам, зв’язуються з носієм, при цьому зменшуються втрати за рахунок випаровування, окислення, спрощується контроль за дозуванням ароматизаторів.

Процеси введення рідких ароматизаторів у тверду полімерну матрицю можуть бути різними, але стабільність одержаних продуктів, ефективність утримання летких речовин залежать від структури і властивостей летких речовин, що сорбуються, та полімерної матриці. Саме це визначає механізм утримання летких речовин та їх наступне вивільнення. Знання механізмів утримання летких речовин харчовими біополімерами дозволить зрозуміти, чому одні леткі речовини зв’язуються краще ніж інші, які причини втрат окремих речовин, що є причиною дисбалансу запаху та смаку, чому одні сорбенти ефективніші за інші.

Аналіз літературних джерел показує, що кількісні дані отримані тільки для індивідуальних летких речовин або нескладних модельних сумішей для обмеженого кола біополімерів, в основному, модифікованих крохмалів, мальтодекстринів, гуміарабіків, β-циклодекстринів [2]. Практично відсутні дані щодо вивчення сорбційних властивостей природних нативних крохмалів різного походження.

Природні крохмалі – це інертні харчові матеріали, їх перспективність як носіїв зумовлена їх доступністю та дешевизною.

Актуальність даної роботи зумовлена необхідністю пошуків доступних, дешевих та ефективних інертних харчових біополімерів для створення на їх основі сухих ароматизаторів та аромасмакових домішок.

Мета роботи – визначення ефективності природних крохмалів різного походження у зв'язуванні летких органічних речовин – одорантів із водних розчинів.

Задачі роботи:

- провести порівняльний аналіз сучасних методів створення сухих та рідких ароматизаторів та визначити основні механізми взаємодії між їх структурними одиницями, що забезпечують стабільність препаратів;
- визначити та порівняти сорбційну активність суспензій кукурудзяного та картопляного крохмалів на основі експериментальних розрахунків відсотка загального та відсотка поверхневого зв'язування крохмалями тимолу з водних розчинів різних концентрацій;
- визначити та порівняти сорбційну активність золей кукурудзяного та картопляного крохмалів на основі визначення відсотка загального зв'язування золями крохмалів тимолу із водних розчинів;
- за експериментальними даними визначити найбільш перспективний вид крохмалю для створення сухих ароматизаторів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для створення 5% суспензій крохмалю вносили 1 г крохмалю в плоскодонну конічну колбу та додавали 20 мл дистильованої води. Далі вносили до суспензії 1 мл водного розчину тимолу відповідної концентрації. Створювали концентраційний ряд вихідних розчинів тимолу з вмістом 10%; 5%; 2, 5%; 1,250% та 0, 625% речовини. Колби періодично струшували протягом 48 годин. Шляхом центрифугування суспензію розділяли на твердий осад – крохмаль з сорбованим тимолом та на водну фазу. Відбирали водну фазу(1 мл) та аналізували фотометричним методом на вміст тимолу згідно з методикою [4] при довжині хвилі 410 нм. За різницею між введеною кількістю тимолу та знайденою у водній фазі розрахували кількість зв'язаного крохмалем тимолу:

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

де R% - % загального зв'язування;

C_0– вихідна концентрація тимолу моль/л;

C – концентрація тимолу у водній фазі.

Визначення поверхнево-зв'язаної частини тимолу проводили шляхом трикратної екстракції осаду, що утворився підчас центрифугування, 6 мл (по 2 мл) дистильованої води з pH=8,0.

Визначали вміст тимолу фотометричним методом, за тією ж методикою, що і в першому випадку. Знайдена концентрація тимолу відповідала кількості поверхнево - зв'язаного тимолу. Відсотковий вміст поверхнево-зв'язаного тимолу визначається за формулою (1).

Золь кукурудзяного крохмалю одержуємо шляхом нагрівання 300 мл 3% суспензії крохмалю в дистильованій воді до температури 90°С при інтенсивному переміщуванні. Далі охолоджували золь до 20°С протягом 3 годин. Охолоджений золь ділили на аліквоти по 1 г та додавали по 5 мл розчину тимолу, створюючи концентраційний ряд з вмістом 10%; 5%; 2, 5%; 1,250% та 0, 625% тимолу. Визначення загального та

поверхневого зв'язування тимолу золями крохмалів проводили згідно з вищеописаною методикою, що і для суспензій крохмалів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати досліджень сорбції тимолу з розчинів суспензіями нативних крохмалів наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Зв'язування тимолу картопляним та кукурудзяним крохмалями (n=5; p=0,95; t=2,78)

№	Вид крохмалю			
	картопляний		кукурудзяний	
	Загальне зв'язування, R %	Поверхневе зв'язування, %	Загальне зв'язування, R %	Поверхневе зв'язування, %
I	II	III	IV	V
1	70, 04	16, 1	79, 87	7, 6
2	71, 24	17, 2	80, 1	7, 4
3	70, 42	17, 6	81, 35	6, 9
4	71, 0	16, 7	79, 97	7, 5
5	70, 55	16, 3	81, 0	7, 0
$\bar{x}$	70,65	16, 78	80, 46	7, 28
σ	0, 476	0, 622	0, 671	0, 365
Δ	0, 6	0, 77	0, 83	0, 454
$\bar{x}\pm\Delta$	70,65±0, 6	16, 78±0, 77	80, 46±0, 83	7, 28±0, 454

Згідно з результатами загальне зв'язування тимолу з розчинів найбільше для кукурудзяного крохмалю (80,46%) порівняно з картопляним (70,65%). Інша тенденція спостерігається в ступені поверхневого зв'язування. Найбільший показник поверхневого зв'язування тимолу має картопляний крохмаль (16,78%), і тільки 7,1% цей показник складає для кукурудзяного крохмалю (рис.1).

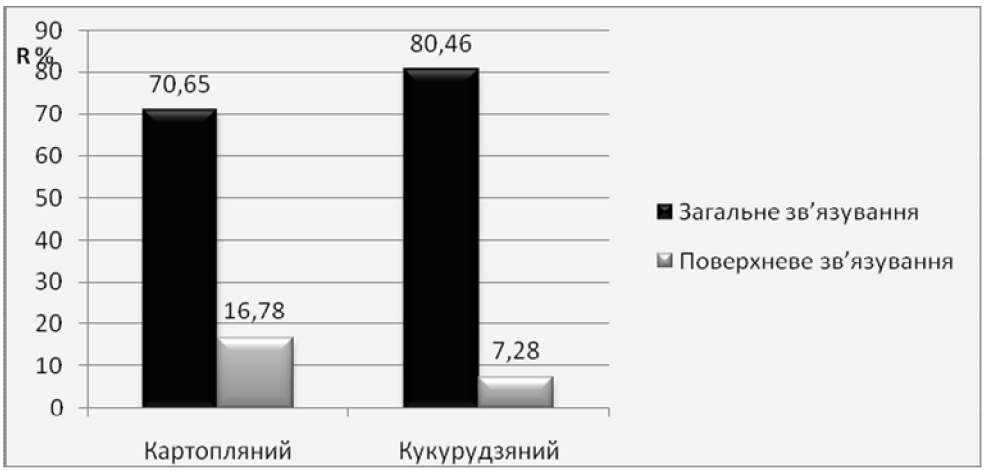

Рис. 1. Сорбція тимолу з розчинів картопляним та кукурудзяним крохмалями

Таким чином, кукурудзяний крохмаль має максимальну (порівняно з картопляним) сорбційну активність по відношенню до тимолу. При цьому до 93% тимолу зв'язується всередині пор гранул кукурудзяного крохмалю за рахунок капілярних сил та гідрофобної взаємодії. Картопляний крохмаль зв'язує поверхнево у 2,4 разу тимолу більше ніж кукурудзяний, що свідчить про можливу більш низьку стабільність харчових ароматизаторів та домішок створених на основі цього виду крохмалю. Тимол, що знаходиться на поверхні крохмалю, буде легко окислюватись, випаровуватися, порушуючи смак та аромат харчового продукту. Те, що тільки 7% тимолу адсорбується на поверхні гранул кукурудзяного крохмалю, робить саме цей вид крохмалю перспективним у харчовій промисловості як матриця при створенні стабільних сухих форм смакоароматичних домішок.

Результати дослідження сорбції тимолу з розчинів золями нативних крохмалів наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Визначення сорбції тимолу з розчинів золями нативних крохмалів (n=5; p=0,95; t=2,78)

№	Вид крохмалю	
	Картопляний	Кукурудзяний
	Загальне зв'язування, R %	Загальне зв'язування, R %
I	II	I
1	79,9	1
2	79,6	2
3	79,5	3
4	79,7	4
5	80,2	5
$\overline{x}$	79,8	$\overline{x}$
σ	0,249	σ
Δ	0,35	Δ
$\overline{x}$±Δ	79,8±0,35	$\overline{x}$±Δ

Як видно з таблиці 2, золі обох крохмалів мають більшу сорбційну здатність порівняно зі суспензіями цих же крохмалів.

Сорбційна властивість (загальне зв'язування) золю картопляного крохмалю зростає порівняно з його суспензією на 9,15%, але залишається меншою, ніж у золя кукурудзяного крохмалю, золь кукурудзяного крохмалю має на 12,45% більший показник загального зв'язування порівняно зі своєю суспензією (рис. 2).

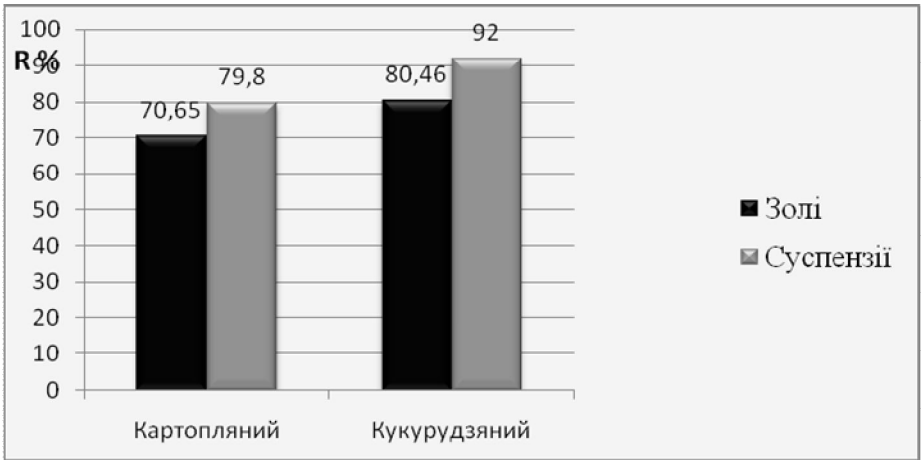

Рис. 2. Загальне зв'язування тимолу золями та суспензіями крохмалів

Таким чином, золі крохмалів однозначно мають більшу сорбційну активність, ніж суспензії цих же крохмалів (у середньому на 10%). Золь кукурудзяного крохмалю зв'язує тимол більш активно, ніж золь картопляного крохмалю. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що золі крохмалів сорбують низькомолекулярну ароматоутворюючу сполуку тимол, що має функціональну групу -ОН, із водних розчинів завдяки нековалентним гідрофобним взаємодіям та водневим зв'язкам. Більш низька сорбція тимолу у випадку суспензій крохмалю може свідчити про те, що існує конкурентна сорбція з молекулами води, яка теж утворює водневі зв'язки з -ОН групами полімеру крохмалю.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально встановлено, що кукурудзяний крохмаль має більшу сорбційну активність порівняно з картопляним і у зв'язку з цим технологічно є більш перспективним для створення ароматизаторів та смакоароматичних домішок.
2. Виявлений ефект більшої сорбційної активності кукурудзяного крохмалю пов'язаний із тим, що 93% тимолу зв'язується всередені пор гранул крохмалю за рахунок капілярних сил та гідрофобної взаємодії тимолу з полісахаридами, що входять до складу крохмалю, та тільки 7% тимолу адсорбується на поверхні цього крохмалю.
3. Експериментально встановлено, що золі крохмалів зв'язують тимол із водних розчинів у середньому на 10% більше, ніж суспензії завдяки водневим зв'язкам та гідрофобним взаємодіям між тимолом та золем. Цей аспект необхідно врахувати при створенні ароматизаторів на основі натуральних крохмалів.
4. Більш низька сорбційна активність суспензій крохмалів (порівняно з золями) може вказувати на існування конкурентної сорбції з молекулами води, яка теж утворює водневі зв'язки з –ОН групами полімеру крохмалю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Голубей В.Н. Основы пищевой химии: учебное пособие / Голубей В.Н. – М.: Биофармсервис, 2005. – 223 с.
2. Исупов В.П. Пищевые добавки и пряности. История, состав и применение: учебное пособие / Исупов В.П. - Санкт – Петербург: ГИОРД, 2000. – 176 с.
3. Росивал Л. и др. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах: учебник/ Росивал Л. и др - М.: Лег. и пищ. пром., 1982. – 264 с.
4. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений: учебник/ Коренман И.М.. – М: Химия, 1975. – 205 с.
5. Бранд Дж., Эглингтон Г. Применение спектроскопии в органической химии: практикум / Бранд Дж., Эглингтон Г. – М.: Мир, 1967. – 280 с.
6. Шаповал М.І. Основи стандартизації, управління якістю і сертифікації: підручник / Шаповал М. І.; Європейський університет. – 3-є вид., перероб. і доп. – К. : Вид-во Європ.ун-ту, 2001. – 174 с.