

УДК 541.124:547

**Вивчення процесу гелеутворення в оболонках капсульованих продуктів з позиції квантово-хімічного моделювання / Пивоваров Є. П., Кондратюк Н. В. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 17 (1060).– С.169-175. – Бібліогр.: 9 назв. ISSN 2079-5459**

Проведено квантово-хімічне дослідження системи «AlgNa-Ca<sup>2+</sup>». Вивчено вплив кінцевих продуктів реакцій комплексоутворення і факторів, що зумовлюють їх синтез, на технологічні характеристики оболонок капсульованих продуктів.

**Ключові слова:** альгінат натрію, капсульований продукт, гелеутворення, квантово-хімічне моделювання

Проведено квантово-химическое исследование системы «AlgNa-Ca<sup>2+</sup>». Изучено влияние конечных продуктов реакций комплексообразования и факторов, обуславливающих их синтез, на технологические характеристики оболочек капсулированных продуктов.

**Ключевые слова:** альгинат натрия, капсулированный продукт, гелеобразование, квантово-химическое моделирование.

**The study of gelation process in shells of the capsulated products from the quantum-chemical modeling standpoint / Pivovarov E. P., Kondratyuk N. V. //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.169-175. Bibliogr.:9. ISSN 2079-5459**

Conducted the quantum-chemical research of the system «AlgNa-Ca<sup>2+</sup>». Studied the influence of the final products complexformation and factors determining their synthesis, on the technological characteristics of the encapsulated products shells.

**Keywords:** natrium alginate, encapsulated product, gelling, quantum-chemical modeling.

УДК 641.51:637.48:66.022.36:547.458

**Е. П. ПИВОВАРОВ**, канд. техн. наук, доц., ХГУПТ, Харьков;

**Н. В. КОНДРАТЮК**, канд. техн. наук, ст. препод., Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара

**Т. М. СТЕПАНОВА**, ст. препод., СНАУ, Сумы

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЯИЧНОЙ СКОРЛУПЫ В ТЕХНОЛОГИИ СЛАДКИХ БЛЮД НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА**

Рассмотрена реакция комплексообразования между Ca<sup>2+</sup> и остатками галактуроновых кислот низкоэтерифицированного пектина с последующим образованием термообратимого геля. Разработаны схемы получения полуфабрикатов «Порошок яичной скорлупы» и «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы». Проведен сравнительный органолептический анализ систем на основе желатина и кальцийсодержащего пектина.

**Ключевые слова:** органический кальций, яичная скорлупа, низкоэтерифицированный пектин, дисмембратор, гелеобразование.

**Введение.** В основу современного рационального питания положен принцип потребления минимального количества калорий и максимального количества витаминов и минеральных веществ. Важно отметить, что на сегодняшний день в новых технологических разработках, реализация данного принципа происходит только в одном направлении. При попытках совмещения, полученный продукт по органолептическим признакам становится мало узнаваемым для потребителя,

© Е. П. ПИВОВАРОВ, Н. В. КОНДРАТЮК, Т. М. СТЕПАНОВА, 2014

что влечёт за собой значительное снижение спроса на него и делает технологию неэффективной. Поэтому работы в направлении создания органолептических аналогов хорошо знакомых пищевых систем из низкокалорийных сырьевых компонентов с возможностью обогащения на жизненноважные микронутриенты являются особо актуальными и прогнозировано востребованными.

Сладкие блюда занимают особую позицию в питании человека, поскольку включают необходимые для здоровья компоненты: молокосодержащие продукты, фрукты, орехи, что позволяет не только дополнить приём пищи, но и заменить его полностью. Поэтому изменение классических технологий сладких блюд в направлении пересмотра ингредиентов и обогащения полезными веществами – путь совершенно оправданный.

Кальций – один из самых полезных элементов для организма человека, потребление которого необходимо осуществлять в течение всей жизни. К сожалению, ассортимент пищевых продуктов с повышенным содержанием кальция, основывается только на продуктах переработки молока. Другой путь – пополнение организма кальцием посредством потребления соответствующих пищевых добавок – считается малоэффективным, поскольку известно, что кальций, содержащийся в неорганических соединениях (кальций хлористый, кальций карбонат, кальций сульфат и др.) или в виде солей с остатками органических кислот (лактат, глюконат, цитрат и т.д.), полученных синтетическим путем, имеет минимальный уровень усвоения в организме [1].

Наибольшую пользу могут оказать только те системы, в которых кальций находится в биологически активном состоянии. Одной из таких систем является яичная скорлупа, основная часть кальцифицированной зоны которой примерно на 95 % состоит из кальцита – наиболее стабильной полиморфной формы карбоната кальция. Известно [2], что в 5,5 г яичной скорлупы содержится 2,2 г кальция, способного при соответствующих условиях перейти в ионную форму и на 90-95% быть усвоенным в организме человека [3].

Пектины – водорастворимые вещества, состоящие из частично или полностью метоксилированных остатков полигалактуроновой кислоты. В зависимости от количества метоксильных групп и степени полимеризации пектины различаются на H-пектины – высокоэтерифицированные (степень этерификации 50 % и более) и L-пектины – низкоэтерифицированные (степень этерификации менее 50 %) [4].

В L-пектинах присутствие ионов кальция провоцирует образование координационных центров - «гель-точек», - количество которых зависит от наличия и расположения в пространстве карбоксильных групп, содержащихся в цепях полигалактуроновой кислоты [5, 6].

**Цель работы.** Целью работы является разработка технологии пищевой гелеобразной композиции на основе низкоэтерифицированного амидованного пектина и биологически активного кальция с последующей перспективой использования в составе сладких блюд.

**Методика экспериментов.** Изучение физико-химических показателей гелеобразных систем осуществлялось согласно стандартных методик, сравнительный органолептический анализ был проведен методом органолептической оценки, микробиологические показатели качества были установлены согласно общепринятых методик микробиологического анализа.

Подтверждение комплексообразующей способности кальция, содержащегося в полуфабрикате «Порошок яичной скорлупы», по отношению к остаткам галактуроновых кислот пектинсодержащего сырья, было получено путём трилонометрического титрования с индикатором мурексидом.

**Обсуждение результатов.** Комплексообразующая способность иона кальция реализуется в системе «Ca<sup>2+</sup>-L-пектин» посредством образования

четырёхлигандного комплекса с остатками галактуроновых кислот. В создании химически активных центров комплексообразования немаловажную роль играет пространственное расположение кислотных остатков в полимерной цепи.

Очевидным также является то, что полнота протекания процесса комплексообразования зависит от степени дисперсности кальцийсодержащей составляющей, что и было положено в основу разработки технологии получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» для последующего использования его в системе пектинового геля. Кроме того, немаловажным условием есть безопасность и органолептическая привлекательность полуфабриката в готовом продукте.

Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы» представлена на рис. 1., из которого видно, что процесс изготовления начинается с полной санитарной обработки сырья, согласно СанПиН 42-123-5774-91.

Далее, под струей воды скорлупа была освобождена от подскорлупной оболочки, проварена при слабом нагреве и, после извлечения из варочной среды, обсушена на воздухе. Подготовленное таким образом сырьё было измельчено на дисмембраторе [7] до размера частиц 35...41 мкм, что являлось достаточным для того, чтобы не быть распознанными чувствительными зонами языка.

Для проверки степени безопасности, полученный полуфабрикат был исследован на микробиологическую чистоту (табл. 1).

Результаты, приведенные в табл. 1., позволяют судить о безопасном применении данного полуфабриката в питании.

Следующим этапом разработки технологии стало получение кальцийсодержащего пектинового геля. Количество кальция, способного перейти в ионную форму, было определено путём трилонометрического титрования с мурексидом [8], с помощью которого также было установлено, что количество

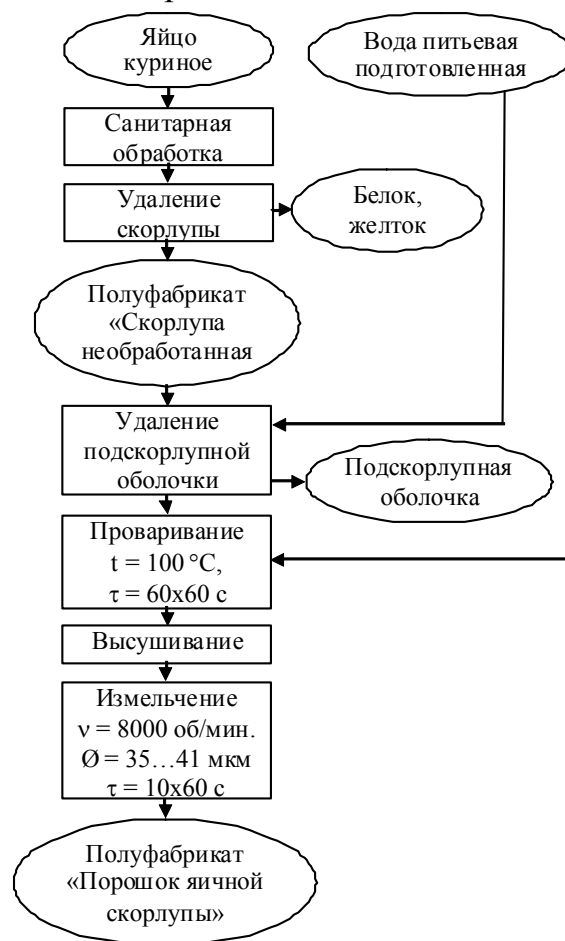


Рис. 1 – Технологическая схема получения полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

центров связывания ионов кальция уменьшается при использовании низкоэтерифицированных пектинов, прошедших амидирование, при котором происходит частичная замена гидроксильных групп ( $\text{OH}^-$ ) на амидные ( $\text{NH}_2^-$ ) [6].

Таблица 1 – микробиологические показатели безопасности полуфабриката «Порошок яичной скорлупы»

Наименование показателей	Значение	Метод контроля
Количество МАФАМ, КОЕ в 1 г, не более	$5 \times 10^4$	ГОСТ 10444.15
БГКП (колиформы), в 0,1 г	не допускается	ГОСТ 30518
Патогенные микроорганизмы, в т. ч. бактерии рода <i>Salmonella</i> , в 25 г	не допускается	ИН№ 1135(4) ДСТУ EN 12824
Плесневые грибы, КОЕ в 1 г, не более	$1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Дрожжи, КОЕ в 1 г, не более	$1 \times 10^2$	ГОСТ 10444.12
Плесени, КОЕ/г	$1 \times 10^2$	ГОСТ 4.24.3.5 ГОСТ 11293

Данные, полученные в ходе титрования, подтверждают образование комплексных соединений кальция с остатками галактуроновой кислоты в соотношении 1 : 4. При этом количество галактуроновой кислоты должно быть не менее 65%. Результаты комплексонометрического титрования и измерения прочности геля (по Валенту) подтверждают зависимость упрочнения структуры геля от роста координационных центров и степени их локализации в растворе полисахарида, что позволяет судить об управляемости и технологическом контроле над системой « $\text{Ca}^{2+}$ -L-пектин».

С учётом вышеизложенной информации, в качестве пектиновой составляющей был использован низкоэтерифицированный амидованный цитрусово-яблочный пектин «NECJ-A1» (производитель: «РЕКТОWIN» Sp.z o.o.,  $w_{\text{сух.в-в}} \geq 90\%$ ). В результате его взаимодействия с порошком яичной скорлупы были получены термообратимые гелеобразные системы. Для придания органолептической привлекательности были добавлены вкусорегулирующие компоненты – лимонная кислота и сахар – в количестве, указанном в Сборнике рецептов блюд и кулинарных изделий для сладких блюд [9]. Технологическая схема приготовления полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы» приведена на рис. 2.

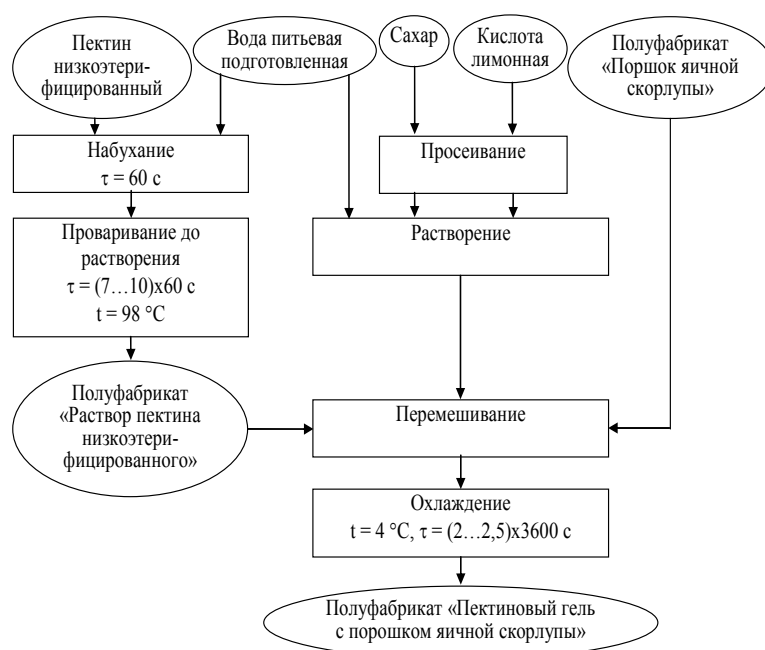


Рис. 2 – Технологическая схема получения полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы»

На следующем этапе исследования был проведен сравнительный анализ органолептических и физико-химических показателей полуфабриката и 3%-го раствора желатина, который используется в ресторанном хозяйстве для приготовления желированных сладких блюд. Результаты сравнительного анализа представлены в табл. 2.

Таблица 2 – сравнительный анализ полуфабриката «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы» и раствора желатина (3%)

Наименование показателя	Полуфабрикат «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы»	Раствор желатина	Метод контроля
<b>Органолептические</b>			
Внешний вид	Матовый	Полупрозрачный	ГОСТ 11293-89
Консистенция	Мягкая, прочная	Упругая, прочная	
Вкус, запах	Приятный, без посторонних привкусов и запахов	Имеет посторонние привкусы и запахи	
<b>Физико-химические</b>			
Влагоудерживающая способность, г/г	7,5...8,0	6,0...8,0	ГОСТ 7836-85
Прочность студня (по Валенту), г	250	260	ГОСТ 26185-84
Температура садки, °С	95	22	ГОСТ 29186-91
Температура плавления, °С	35...40	30...35	ГОСТ 26185-84

Согласно данных табл. 2 можно рекомендовать полученный полуфабрикат в качестве аналога раствора желатина (3%) для приготовления желированных сладких блюд. Согласно расчетных данных, при осуществлении замены также происходит уменьшение энергетической ценности на 8,2% в перерасчёте на 100 г продукта.

**Выводы.** Результаты проведенных исследований позволяют научно объяснить условия и параметры образования системы «Ca<sup>2+</sup>-L-пектин» и формирование геля на её основе. Путём трилометрического титрования доказано, что комплексообразующий ион кальция связывает остатки галактуроновых кислот в линейных полимерных цепочках L-пектина в соотношении 1:4. Данные сравнительного анализа органолептических и физико-химических показателей, позволяют рекомендовать полуфабрикат «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы» в качестве аналога раствору желатина (3%) в составе желеобразных сладких блюд. Преимущество такой замены заключается в том, что происходит снижение энергетической ценности на 8,2% и обогащение готовых блюд биологически активным кальцием в количестве 0,6 г/ на 100 г готового изделия, что соответствует 50% от суточной нормы для взрослого человека.

**Список литературы:** 1. Романенко, В.Д. Физиология кальциевого обмена [Текст] / В.Д. Романенко. – Киев: Изд-во Наукова думка, 1975. - С. 66-77. 2. Величко О. Формирование яйца и качество скорлупы [Текст] / О. Величко, С. Мельничук, Т. Фотина, П. Сурай // Животноводство

России. – 2010. - №5. – С. 21-23. 3. *Schaafsma, A.* Short-term effects of a chicken egg shell powder enriched dairy-based products on bone mineral density in persons with osteoporosis or osteopenia [Text] / *A. Schaafsma, I. Pakan* // *Bratisl lek listy*, 1999; 100 (12), pp. 651–656. 4. *Донченко, Л.В.* Пектин: основные свойства, производство и применение [Текст] / *Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов*. – М.: ДеЛи принт, 2007. – С. 17-21. 5. *Карпович, Н.С.* Пектин. Производство и применение [Текст] / *Н.С. Карпович*. – Киев: Урожай, 1989. – С. 43-45. 6. Низкоэтерифицированные пектины [Электронный ресурс]: Режим доступа: [www.pektowin.polifirms.eu](http://www.pektowin.polifirms.eu). 7. А/с №1126321, кл. В 02 С 13/22 Дисмембратор / *А.В. Браславский, Ф.Е. Максимов, Н.И. Рассказов, А.И. Рыбалка, А.И. Макаров, А.Д. Агеенков* (СССР) – заявл. 18.03.83; опубл. 30.11.84, Бюл. №44 – 1984. 8. *Фрумина, Н.С.* Аналитическая химия кальция [Текст] / *Н.С. Фрумина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова* – М. Наука, 1974. С. 51-53. 9. Сборник рецептур блюда и кулинарных изделий для предприятий общественного питания. М.: Экономика, 1982. С. 430-432.

**Bibliography (transliterated):** 1. *Romanenko, V.D.* (1975). Physiology of calcium metabolism. Kyiv: Naukova dumka, pp. 66-77. 2. *Velichko O., Melnichuk S., Fotina T., Surai P.* (2010) Formation of eggs and shell quality. Animal husbandry of Russia. Moscow. № 5, 21-23. 3. *Schaafsma A., Pakan I.* (1999) Short-term effects of a chicken egg shell powder enriched dairy-based products on bone mineral density in persons with osteoporosis or osteopenia. Bratisl lek listy, № 100, 12, 651–656. 4. *Donchenko L.V., Firsov G.G.* (2007) Pectin: basic properties, production and use. Moscow: DeLi print, 17-21. 5. *Karpovich N.S.* (1989) Pectin: production and use. Kiev: Urozhaj, 43-45. 6. Low esterificated pectin, <http://www.pektowin.polifirms.eu> 7. *Braslavskij A.V., Maksimov F.E., Rasskazov N.I., Ribalka A.I., Makarov A.I., Ageenkov A.D.* (1984) Dismembrator. Certificate of authorship o USSR №1126321, kl. B 02 C 13/22, st. 18.03.83, publ. 30.11.84. 8. *Frumina N.S., Kruchkova E.S., Mushtakova S.P.* (1974) Analytical chemistry of calcium. Moskva: Nauka. 51-53. 9. Directory recipes of dishes and food products for catering (1982) Moscow: Jekonomika, 430-432.

*Поступила (received) 12.03.2014*

УДК 641.51:637.48:66.022.36:547.458

**Перспективы использования яичной скорлупы в технологии сладких блюд на основе пектина/ Пивоваров Е.П., Кондратюк Н.В., Степанова Т.М.** // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2014. - № 17 (1060).– С.175-180 . – Бібліогр.: 9 назв. ISSN 2079-5459

Рассмотрена реакция комплексообразования между  $\text{Ca}^{2+}$  и остатками галактуроновых кислот низкоэтерифицированного пектина с последующим образованием термообратимого геля. Разработаны схемы получения полуфабрикатов «Порошок яичной скорлупы» и «Пектиновый гель с порошком яичной скорлупы». Проведен сравнительный органолептический анализ систем на основе желатина и кальцийсодержащего пектина.

**Ключевые слова:** органический кальций, яичная скорлупа, низкоэтерифицированный пектин, дисмембратор, гелеобразование.

Розглянуто реакцію комплексоутворення між  $\text{Ca}^{2+}$  та залишками галактуронових кислот низькоетерифікованого пектину. Описано механізм утворення термооберненого гелю. Розроблено схеми отримання напівфабрикатів «Порошок яєчної шкаралупи» та «Пектиновий гель із порошком яєчної шкаралупи». Проведено порівняльний органолептичний аналіз систем на основі желатину та кальцієвмісного пектину.

**Ключові слова:** органічний кальцій, яєчна шкаралупа, низькоетерифікований пектин, дисмембратор, гелеутворення.

**The prospects of eggshells using in technology of the desserts with pectin based/ Pivovarov E.P., Kondratjuk N.V., Stepanova T.M.** //Bulletin of NTU “KhPI”. Series: New desicions of modern technologies. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2014.-№ 17 (1060).- P.175-180. Bibliogr.: 9. ISSN 2079-5459

Considers the complex formation reaction between  $\text{Ca}^{2+}$  and galacturonic acid residues from low-esterified pectin. Describes a mechanism of formation of the thermoreversible gels. Developed schemes of half-stuffes "eggshell powder" and "pectin gel with eggshells powder". Conducted organoleptic analysis of the gelatin and calcium-pectin gel systems.

**Keywords:** organic calcium, egg shells, low-esterified pectin, dismembrator, gelation.