

А.А. ПЕСТИНА, ХГУПТ

Е.П. ПИВОВАРОВ, канд. техн. наук, ХГУПТ

КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO₃ – D-ГЛЮКОНО-d-ЛАКТОН»

Досліджено кінетику гелеутворення в системі «альгінат натрію – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон». Показано, що швидкість гелеутворення залежить від швидкості гідролізу D-глюконо-δ-лактону, а також від концентрації іонів Ca²⁺ та швидкості реакції іонного обміну між Ca²⁺ та альгінатом натрію. Встановлено порядок введення реагентів в реакційну суміш, а також час структуроутворення.

Gelation kinetic in the system «sodium alginate – CaCO₃ – D-glucono-δ-lactone» is investigated. Demonstrated that gelation rate depends on hydrolysis of D-glucono-δ-lactone, concentration of Ca²⁺ ions and reaction rate of ion exchange between Ca²⁺ and sodium alginate. Order of reagents leading into reaction mixture and gelation time are established.

Постановка проблемы в общем виде. При изучении системы «альгинат натрия – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон» нами установлено, что гелеобразование есть результатом ряда последовательных реакций, протекающих при определенных условиях [1].

Роль D-глюконо-δ-лактона в гелеобразовании является принципиальной. В отсутствие D-глюконо-δ-лактона гелеобразование не происходит. В конечном счете, гидролиз D-глюконо-δ-лактона определяет кинетику всего процесса, так как непосредственно влияет на скорость растворения CaCO₃, высвобождение ионов Ca²⁺ и соответственно сшивку гулуриновых блоков альгината натрия.

В общем случае кинетика гелеобразования определяется с одной стороны изменением pH среды во времени за счет гидролиза D-глюконо-δ-лактона, а с другой стороны изменением структурно-механических свойств системы.

Анализ последних исследований и публикаций. На основании анализа литературных данных [2 – 5] нами установлено, что исследуемая система «альгинат натрия – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон» практически не изучалась с точки зрения кинетики протекающих в ней реакций. Существующие публикации [2 – 5] имеют в основном описательный, качественный характер.

Цель и задачи исследования. Цель данной работы состояла в том, чтобы изучить кинетику реакций, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон», на основании чего обосновать порядок введения реагентов в реакционную смесь, а также установить время гелеобразования.

Изложение основного материала исследования. На основании экспериментальных исследований нами показано, что при растворении D-глюконо- δ -лактона в воде изменение значений pH, т.е. подкисление происходит в первые 900 с, pH уменьшается с 5,5 до 5,0 (рис. 1). В дальнейшем подкисление раствора практически завершается, что, видимо связано с разложением большей части D-глюконо- δ -лактона в системе и остается равным $\text{pH} \approx 5,0$ в течение длительного времени хранения раствора. Кроме того, установлено, что pH исследуемых растворов D-глюконо- δ -лактона мало меняется с изменением его концентрации в исследуемых пределах концентраций от 0,03 моль/л до 0,12 моль/л и падает от 5,5 до 4,9.

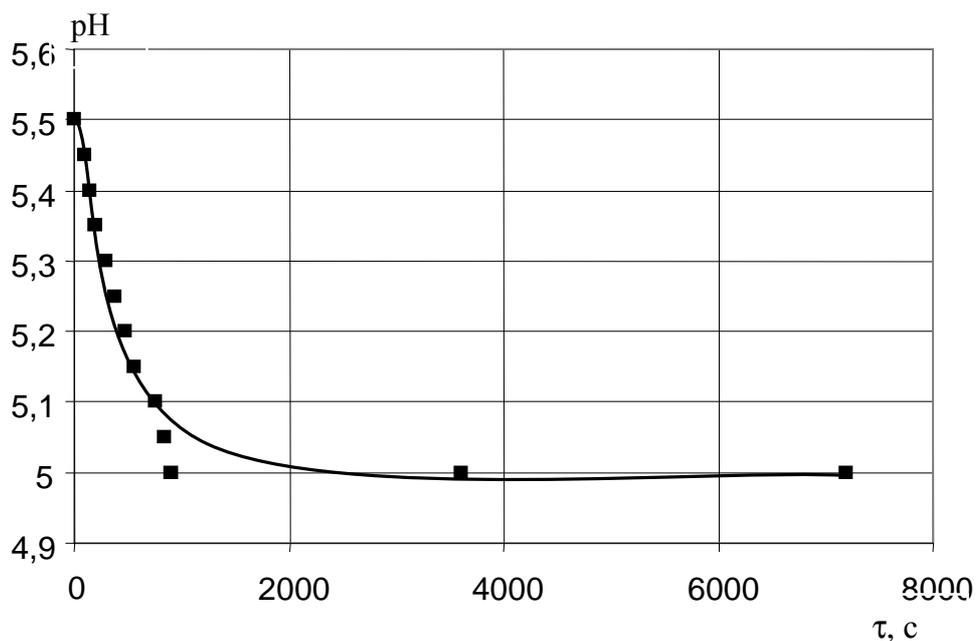


Рис. 1. Динамика изменения pH при растворении 0,1 моль/л D-глюконо- δ -лактона в воде с образованием D-глюконовой кислоты

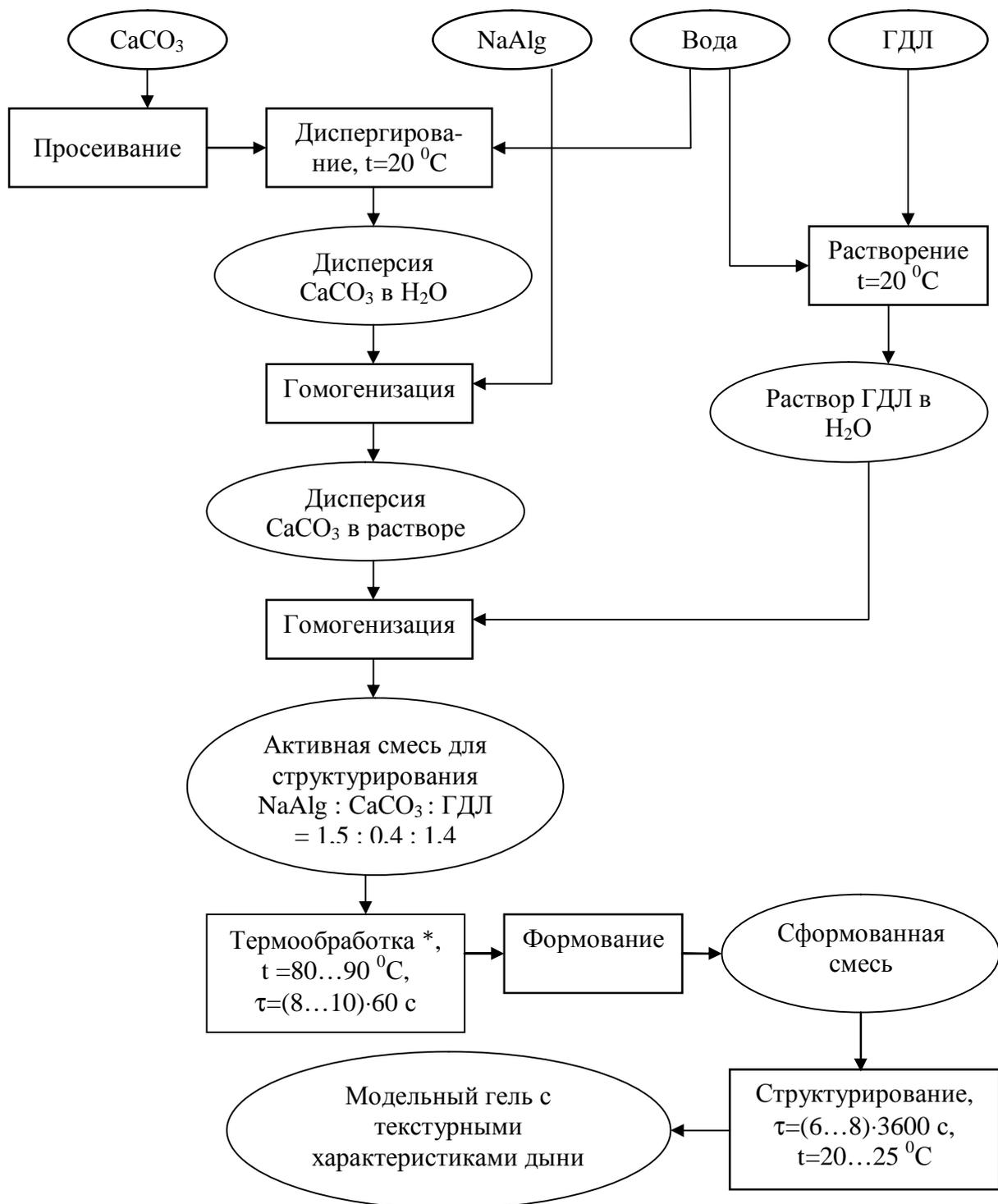
Таким образом, кривая изменения pH характеризует кинетику начальной стадии гелеобразования. Поскольку по условиям растворимости при $\text{pH} < 5,5$ CaCO_3 начинает переходить в растворенное состояние, а растворимость альгината натрия ухудшается [6], значение $\text{pH} = 5,0$ не будет благоприятным для

проведения гелеобразования. Поэтому, чтобы обеспечить медленное растворение CaCO_3 и постепенное связывание высвобождающихся ионов Ca^{2+} альгинатом, D-глюконо- δ -лактон необходимо вводить в систему в последнюю очередь после диспергирования в растворе CaCO_3 и альгината натрия. Тогда при правильном выборе соотношения компонентов система не будет закисляться и обеспечит медленное гелеобразование и однородную структуру геля. Этот порядок должен быть зафиксирован как обязательный параметр технологической схемы получения реструктурированных продуктов с использованием данной системы гелеобразования. Одновременно следует непрямым вывод – такая система приемлема для продуктов и технологических систем со значениями pH близкими к нейтральному.

На основании этого обоснован порядок введения компонентов, обеспечивающий протекание реакции, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» [1]. На первом этапе готовится суспензия CaCO_3 в воде, затем в суспензию вводится альгинат натрия, смесь гомогенизируют до полного растворения альгината и равномерного распределения частиц CaCO_3 между его молекулами. Реакция между компонентами в нейтральной среде не происходит. Показано, что введение CaCO_3 в готовый раствор альгината натрия или совместное введение альгината и CaCO_3 не оказывает существенного влияния на свойства полученного геля. Затем, для того чтобы инициировать реакцию между CaCO_3 и альгинатом натрия, в систему вводят свежеприготовленный раствор D-глюконо- δ -лактона и смесь снова гомогенизируют. Для получения однородного прочного геля, вводить D-глюконо- δ -лактон нужно только в последнюю очередь, чтобы гидролиз его протекал постепенно (рис. 2).

С пониманием того, что интенсивное закисление будет выводить из раствора альгинат натрия, для повторного растворения которого необходимо значительное время, нами изучена кинетика гелеобразования по изменению модуля мгновенной упругости гелей при одноразовом стехиометрическом и дробном введении D-глюконо- δ -лактона как фактора снижения интенсивности закисления. Показано, что при одноразовом введении всего D-глюконо- δ -лактона формирование геля идет в первые $(6...8) \cdot 3600$ с, что подтверждается резким возрастанием значений $G_{\text{упр.}}^0$ (рис. 3). По истечении этого времени, вероятно происходит завершение реакции гелеобразования, что подтверждается установлением постоянного значения $G_{\text{упр.}}^0$, равного по абсолютной вели-

чине $(15,41 \pm 0,03) \cdot 10^4$ Па, т.е. значению, полученному для такого геля в предыдущих экспериментах [7].



* – операция вводится при дополнительном обосновании

Рис. 2. Схема получения модельных гелей в системе «альгинат натрия – CaCO₃ – D-глюконо-δ-лактон»

При дробном введении вначале вводили 0,02 моль/л D-глюконо-δ-лактона, что соответствует молярному соотношению CaCO₃/ D-глюконо-δ-лактон = 2/1, после чего наблюдалось увеличение вязкости системы, однако в течение (4·3600) с гель не образовывался. Этот факт можно объяснить тем, что данная концентрация D-глюконо-δ-лактона еще не обеспечивает концентрацию ионов Ca²⁺, необходимую для гелеобразования, т.е. не достигается концентрационная гель-точка по кальцию.

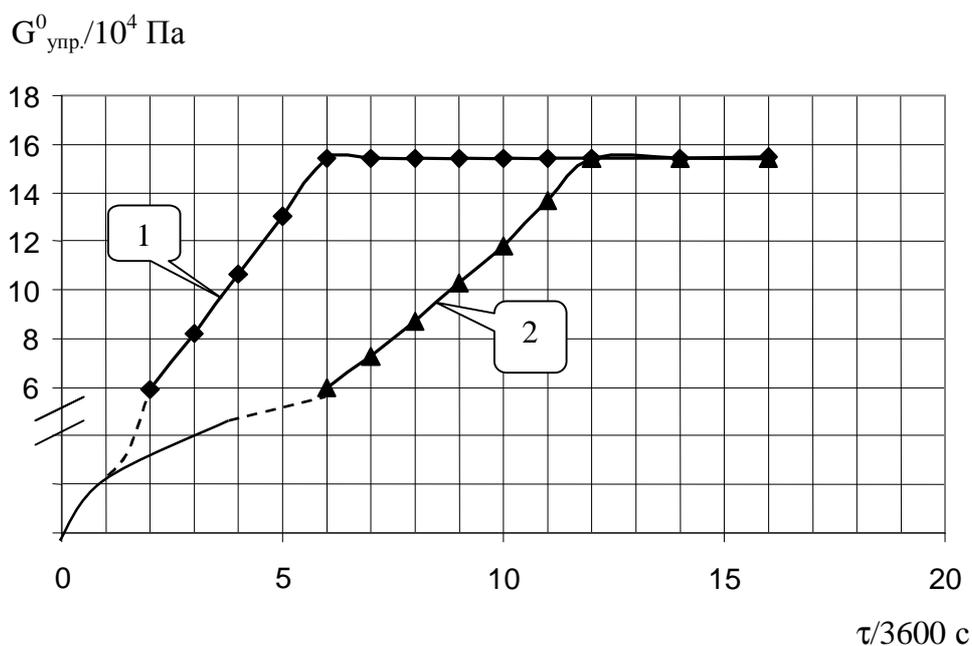


Рис. 3. Динамика изменения модуля мгновенной упругости гелей, полученных в системе, содержащей 1,5% альгината натрия и 0,04 моль/л карбоната кальция во времени при введении 0,08 моль/л D-глюконо-δ-лактона:
1- одноразовое введение; 2 – дробное введение

Параллельные исследования показывают, что происходит загущение системы, система с товароведно-технологической точки зрения характеризуется «пестроватостью». Свойства системы не изменяются при бесконечно долгом хранении. При последующем введении оставшегося D-глюконо-δ-лактона до суммарного соотношения наблюдалось образование геля, формирование которого завершалось через (12·3600) с после начала эксперимента. Таким образом подтверждено, что скорость гелеобразования зависит от скорости гидролиза D-глюконо-δ-лактона только на начальной стадии процесса, в дальнейшем гелеобразование определяется необходимой концентрацией

ионов Ca^{2+} и скоростью реакции ионного обмена между Ca^{2+} и альгинатом натрия. Концентрация D-глюконо- δ -лактона является важным параметром технологии получения реструктурированной продукции, и при использовании способа дробного введения, создает возможность регулирования не только скорости реакции, но и позволяет корректировать промежуточные структурно-механические свойства технологической системы, существенно повышая её вязкость. При этом кинетика реакции, а значит и скорость гелеобразования, меняются за счет изменения скорости растворения CaCO_3 .

Выводы. На основании проведенных исследований изучена кинетика гелеобразования в системе «альгинат натрия – CaCO_3 - D-глюконо- δ -лактон». Показано, что скорость гелеобразования зависит от скорости гидролиза D-глюконо- δ -лактона только на начальной стадии процесса, в дальнейшем гелеобразование определяется необходимой концентрацией ионов Ca^{2+} и скоростью реакции ионного обмена между Ca^{2+} и альгинатом натрия. Установлен порядок введения реагентов в реакционную смесь, показано, что для получения однородного прочного геля, вводить D-глюконо- δ -лактон нужно только в последнюю очередь, чтобы гидролиз его протекал постепенно. Установлено время структурообразования, которое составляет $(6 \dots 8) \cdot 3600$ с.

Список литературы: 1. Пестина Г.О. Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію // Обладнання та технології харчових виробництв. – Донецьк: Дон ДУЕТ, 2005. – № 12 (1). – С. 173 – 178. 2. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.И. Пищевые добавки. – М.: Колос, 2001. – 255 с. 3. ISP Alginate Products // www.ispcorp.com – 27.01.2004. 4. FMC BioPolymer // www.Novamatrix.biz – 27.01.2004. 5. Kuo C. K., Ma P. X. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering // Biomaterials. – 2001. – № 22. – P. 511 – 521. 6. Пестина А.А., Пивоваров П.П. Теоретический расчет растворимости альгината натрия в зависимости от pH // Стратегічні напрямки розвитку підприємств харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 40-річчю ХДУХТ (17 жовтня 2007 р.) – Харків, 2007. – Ч. 1. – С. 266 – 267. 7. Пестина Г.О., Пивоваров Є.П. Структурно-механічні властивості гелів альгінату натрію, одержаних у присутності CaCO_3 та D-глюконо- δ -лактону // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 26. – С. 125 – 132.

Поступила в редколлегию 2.04.08