

*А.А. ПЕСТИНА*, канд. техн. наук, ХГУПТ

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

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ В СИСТЕМЕ  
«АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO<sub>3</sub> – D-ГЛЮКОНО-δ-ЛАКТОН»**

В статті досліджено реакції, що протікають у системі «альгінат натрію – CaCO<sub>3</sub> – D-глюконо-δ-лактон» та встановлено їх стехіометрію. Показано, що оптимальне співвідношення рецептурних компонентів, яке забезпечує необхідні структурно-механічні властивості продукту складає CaCO<sub>3</sub>:D-глюконо-δ-лактон = 1:2, AlgNa:CaCO<sub>3</sub> = 4:1.

Reactions which are flows in the system «sodium alginate – CaCO<sub>3</sub> – D-glucono-δ-lactone» are investigated in the article and their stoichiometry are determined. It is determined that optimal correlation of receipt components which gives optimal structurally-mechanical properties of the product is CaCO<sub>3</sub>:D-glucono-δ-lactone = 1:2, AlgNa:CaCO<sub>3</sub> = 4:1.

**Постановка проблемы в общем виде.** В современных экономических условиях актуальными являются исследования, направленные на создание новых продуктов питания, обладающих улучшенными свойствами. Разработанный авторами реструктурированный полуфабрикат из дыни [1] – продукт принципиально новый на рынке Украины. Его основным достоинством является способность сохранять форму и текстуру в процессе технологической обработки, что дает возможность широко использовать его в составе кулинарной продукции. Разработке технологии реструктурированного полуфабриката из дыни предшествовали исследования, связанные с возможностью использования системы «альгинат натрия – CaCO<sub>3</sub> – D-глюконо-δ-лактон» для структурирования дынного пюре. С этой целью были изучены реакции, протекающие в системе, а также влияние на них технологических факторов.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Анализ последних исследований и публикаций показал, что в литературе отсутствуют данные по созданию реструктурированных продуктов на основе дынного пюре. Не представлены исследования по использованию для этой цели гелеобразующей системы «альгинат натрия – CaCO<sub>3</sub> – D-глюконо-δ-лактон». Не изучены основные принципы гелеобразования в этой системе.

**Цель и задание статьи.** Целью данной статьи является определение стехиометрии реакций, протекающих в системе «альгинат натрия –  $\text{CaCO}_3$  – D-глюконо- $\delta$ -лактон», что даст возможность обеспечить необходимые условия гелеобразования и получить продукт с заданными свойствами.

**Изложение основного материала исследования.** Согласно стехиометрии реакций, протекающих в системе «альгинат натрия –  $\text{CaCO}_3$  – D-глюконо- $\delta$ -лактон» [2] 1 моль  $\text{CaCO}_3$  реагирует с 2 молями D-глюконо- $\delta$ -лактона. Теоретически такое молярное соотношение должно обеспечить полное растворение карбоната кальция при сохранении в системе нейтрального значения pH, что может быть достигнуто при условии полного расходования протона водорода, образовавшегося в результате гидролиза D-глюконо- $\delta$ -лактона, на растворение  $\text{CaCO}_3$ , а не на изменение pH системы.

Для проверки данной гипотезы нами установлены закономерности растворимости фиксированной навески  $\text{CaCO}_3$  ( $m = 1,0$  г) при изменении концентраций D-глюконо- $\delta$ -лактона в пределах от  $0,4 \cdot 10^{-1}$  до  $3,6 \cdot 10^{-1}$  моль/л при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 1).

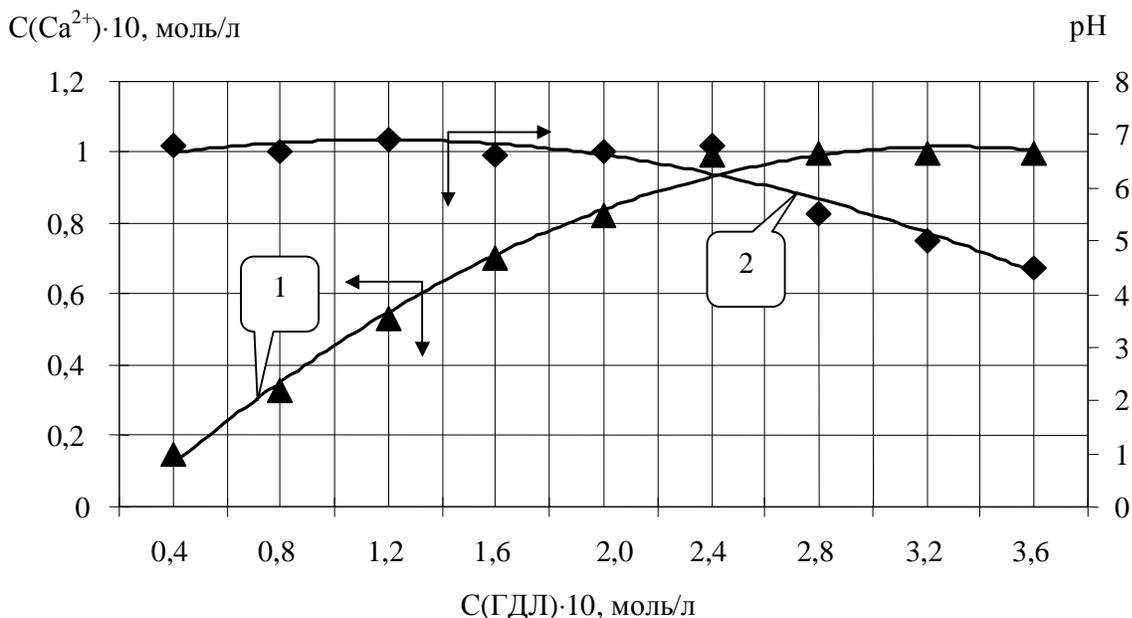


Рис. 1. Зависимость растворимости  $\text{CaCO}_3$  (1) и значений pH (2) от концентрации D-глюконо- $\delta$ -лактона ( $t = 20^\circ\text{C}$ )

Анализ результатов показывает, что с увеличением концентрации D-глюконо- $\delta$ -лактона от  $0,4 \cdot 10^{-1}$  до  $2,4 \cdot 10^{-1}$  моль/л увеличивается ионная концентрация кальция в растворе (кривая 1). При определенных соотношениях

компонентов в раствор переходит  $78 \pm 2$  % внесенного карбоната кальция. Величина pH системы остается близкой к нейтральному и колеблется в пределах  $\text{pH} = 6,8 \pm 0,1$  до полного растворения навески.

Начиная с концентрации D-глюконо- $\delta$ -лактона  $2,4 \cdot 10^{-1}$  моль/л происходит постепенное подкисление системы. Этот факт может иметь следующее объяснение: вероятно, что при данной концентрации  $(2,0 - 2,4) \cdot 10^{-1}$  моль/л D-глюконо- $\delta$ -лактона, соответствующей молярному соотношению компонентов  $\text{CaCO}_3$ : D-глюконо- $\delta$ -лактон близко 1 : 2, для полного растворения навески  $\text{CaCO}_3$  необходим определенный избыток ионов  $\text{H}^+$ . Поэтому дальнейшее добавление D-глюконо- $\delta$ -лактона приводит к накоплению непрореагировавших ионов водорода, в результате чего pH системы монотонно понижается. При концентрации  $3,2 \cdot 10^{-1}$  моль/л, что соответствует молярному соотношению  $\text{CaCO}_3$  : D-глюконо- $\delta$ -лактон = 1 : 3 pH достигает значения близкого к 5,0, что существенно изменяет условия растворимости альгината натрия. Таким образом, можно констатировать, что при наличии  $\text{CaCO}_3$  в системе в виде нерастворимого избыточного компонента, растворение  $\text{CaCO}_3$  протекает при значениях pH близких к нейтральным. При полном растворении  $\text{CaCO}_3$  происходит относительное накопление избытка  $\text{H}^+$ , результатом чего является подкисление среды, фактически происходящее только после полного растворения навески соли. Из анализа данных следует предположить, что рациональным условием для растворения будет молярное соотношение компонентов 1 : 2, что по значениям pH совпадает с условием максимальной растворимости альгината натрия. Однако следует учитывать, что введение третьего компонента, а именно альгината натрия, может привести к полному растворению остаточного  $\text{CaCO}_3$ , поскольку связывание ионов кальция третьим компонентом будет постоянно сдвигать равновесие вправо, что обеспечит полноту растворения соли. Естественным условием при этом является также присутствие D-глюконо- $\delta$ -лактона, как донора  $\text{H}^+$ . Исходя из диаграммы растворимости [2], скорость растворения  $\text{CaCO}_3$  при значениях pH близких к нейтральному, будет низкая и значительно возрастет при сдвиге в кислую область.

Непрямым выводом из характера кривых, приведенных на рис. 1, является выполнение условия превышения концентрации  $\text{CaCO}_3$  по потенциальному количеству ионов  $\text{Ca}^{2+}$  над концентрацией D-глюконо- $\delta$ -лактона по стехиометрическому соотношению  $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , что при любых условиях обеспечит стабильные нейтральные значения pH. Этот факт очень важен с точки

зрения соблюдения условий растворимости альгината натрия [3].

Таким образом, в соответствии с экспериментальными исследованиями и стехиометрией приведенных реакций, молярное соотношение  $\text{CaCO}_3$  : D-глюконо- $\delta$ -лактон = 1 : 2 является рациональным и принято нами для любых концентраций альгината натрия. Безусловно, что абсолютные величины должны быть подчинены концентрации альгината натрия в соответствии с принятой рецептурой. Данное соотношение обеспечивает нейтральное значение pH, в результате чего образуются гели с наиболее плотной и однородной структурой. Как показали экспериментальные данные, при изменении этого соотношения как в одну, так и в другую сторону, происходит ухудшение структуры геля вплоть до полного её разрушения. Основной причиной этого является то, что в результате увеличения концентрации одного из компонентов происходит увеличение скорости реакции, что негативно сказывается на структуре образовавшегося геля. Кроме того, при избытке D-глюконо- $\delta$ -лактона часть ионов водорода остается непрореагировавшими, в результате чего pH системы понижается. При избытке  $\text{CaCO}_3$  он также реагирует не полностью и частично остается в осадке.

Согласно литературным данным [4, 5], главным условием формирования геля необходимой структуры является относительное превышение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  над концентрацией ионизированных остатков гулурановой кислоты. В то же время, с технологической точки зрения, чтобы избежать синерезиса или уменьшить его, в системе должен быть избыток альгината натрия. Поэтому для формирования рецептуры важным является как определение концентрации альгината натрия, что есть условием получения продукта с необходимой текстурой, так и определение концентрации ионов кальция, связываемых им в результате гелеобразования, т.е. «емкости» альгината по кальцию. Для четкого прогнозирования соотношения нами в качестве источника ионов кальция использовалась его растворимая соль  $\text{CaCl}_2$ , так как в рассматриваемой системе «альгинат натрия –  $\text{CaCl}_2$ » однозначно можно определить количество ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.

Исходя из того, что  $\text{CaCl}_2$  полностью растворим в воде, можно предположить, что точки перегиба на кривых, свидетельствующие о прекращении роста прочности геля при увеличении концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , соответствуют стехиометрии реакции между альгинатом данной концентрации и  $\text{Ca}^{2+}$ , чему также соответствуют определенные значения  $G_{\text{упр.}}^0$ . В дальнейшем эти

результаты могут быть использованы для оценки взаимодействия альгината натрия с  $\text{CaCO}_3$  в присутствии D-глюконо- $\delta$ -лактона.

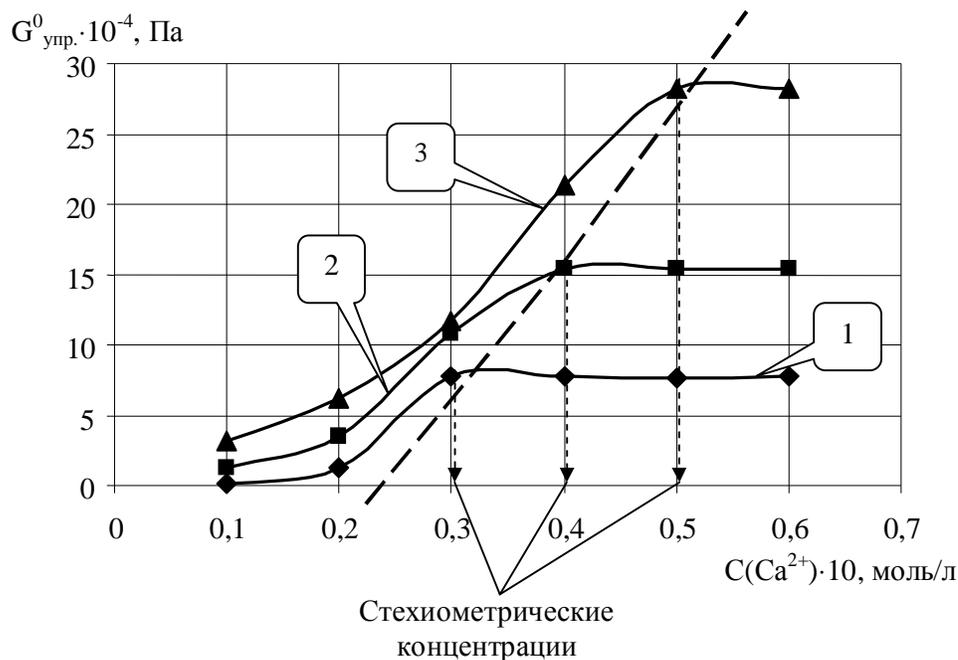


Рис. 2. Зависимость модуля мгновенной упругости гелей альгината кальция от концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  при концентрации альгината натрия: 1 – 1,0 %; 2 – 1,5 %; 3 – 2,0 % и  $\text{pH} = 6,9 \pm 0,1$ ; 4 – прямая стехиометрии.

Так, с учетом этих данных было определено стехиометрическое соотношение  $\text{AlgNa}:\text{CaCO}_3$  для системы «альгинат натрия –  $\text{CaCO}_3$  – D-глюконо- $\delta$ -лактон» при фиксированном молярном соотношении  $\text{CaCO}_3$ : D-глюконо- $\delta$ -лактон = 1 : 2 и различных концентрациях альгината натрия. Кривые, представленные на рис. 2, характеризуют сложную зависимость модуля упругости от концентраций альгината натрия и  $\text{Ca}^{2+}$  при гелеобразовании. Первоначально для всех концентраций альгината при увеличении в системе концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  идет нарастание модуля упругости, скорее всего за счет более полного насыщения карбоксильных групп альгината ионами кальция. Достигнув максимума, модуль упругости больше не меняется, что по-видимому объясняется полнотой прохождения реакции. Образующаяся точка перегиба, вероятно, характеризует концентрацию насыщения карбоксильных групп и позволяет рассчитать соотношение компонентов, которое может быть принято как параметр рецептур разрабатываемых изделий. Следует отметить, что при всех концентрациях альгината точка перегиба на кривых соответствует массовому соотношению  $\text{AlgNa} : \text{CaCO}_3 = 4 : 1$ , что свидетельствует о дости-

жении в этой точке стехиометрии данной реакции. Это позволило нам в дальнейшем зафиксировать соотношение  $\text{AlgNa} : \text{CaCO}_3$  для технологических разработок на уровне 4 : 1 г/г.

Линию 4, проведенную через точки перегиба, можно условно принять за прямую, очерчивающую геометрическую закономерность стехиометрического равновесия при данных условиях для данных значений концентраций альгината натрия. С использованием регрессионного анализа для концентраций альгината натрия 1,0 %...2,0 % получено уравнение этой прямой:

$$G_{\text{упр.}}^0 = 10250000C(\text{Ca}^{2+}) - 238900.$$

При помощи этого уравнения можно получить значение модуля упругости, отвечающего стехиометрическому соотношению компонентов  $\text{AlgNa} : \text{CaCO}_3$  при любом значении концентраций этих компонентов.

### **Выводы.**

Таким образом, на основании проведенных исследований определены стехиометрические соотношения компонентов в реакциях, протекающих в системе «альгинат натрия –  $\text{CaCO}_3$  – D-глюконо- $\delta$ -лактон», а именно:

- $\text{CaCO}_3 : \text{D-глюконо-}\delta\text{-лактон} = 1 : 2$  (моль),
- $\text{AlgNa} : \text{CaCO}_3 = 4 : 1$  (г).

Полученные результаты позволяют грамотно подобрать состав рецептурных компонентов реструктурированного полуфабриката из дыни и смоделировать технологический процесс его производства.

**Список литературы:** 1. *Пестіна Г.О.* Технологія реструктурованого напівфабрикату з дині / *Г.О. Пестіна, Є.П. Пивоваров* // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць. – Харків: ХДУХТ, 2006. – Вип. 1. – С. 40 – 49. 2. *Пестіна Г.О.* Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію / *Г.О. Пестіна* // Обладнання та технології харчових виробництв: темат. зб. наук. праць. – Донецьк: Дон ДУЕТ, 2005. – № 12 (1). – С. 173 – 178. 3. *Пестіна Г.О.* Вивчення умов розчинності компонентів системи «альгінат натрію –  $\text{CaCO}_3$  – D-глюконо- $\delta$ -лактон» / *Г.О. Пестіна, Є.П. Пивоваров* // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць. – Харків: ХДУХТ, 2008. – Вип. 1. – С. 400 – 406. 4. *Haug A.* Correlation between chemical structure and physical properties of alginates / [A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen et al.]. // Acta. Chem. Scand. – 1967. – Vol. 21. – P. 768 – 778. 5. *Grant G.T.* Biological interaction between polysaccharides and divalent cations: the egg box model / [G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees et al.] // FEBS Lett. – 1973. – Vol. 32. – P. 195 – 198.