

НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОРОВЧИХ ПРОДУКТІВ

УДК 664:663.911.5:547.458

Євген ПИВОВАРОВ

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ СТРУКТУРУВАННЯ ХАРЧОВИХ МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ІОНОТРОПНОГО ПОЛІСАХАРИДУ НАТРІЮ АЛЬГІНАТУ

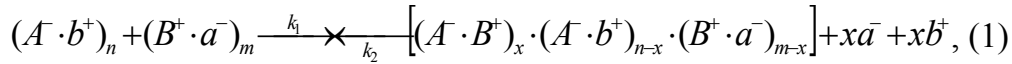
Для створення структурованих харчових форм іонотропне гелеутворення має все більше поширення [1–3]. Для прийняття обґрунтованих технологічних рішень, як з точки зору загальних принципів гелеутворення, так і вимог до конкретної технології, кінетика реакції заміщення з метою утворення гелю кальцію альгінату – Alg_2Ca (або N) – залежно від джерела іонів кальцію потребує теоретичного дослідження. Ця потреба виникає із властивостей солей-джерел іонів кальцію щодо розчинення. Джерелом іонів кальцію можуть бути розчинні у воді солі, наприклад, кальцію хлорид ($CaCl_2$) та малорозчинні солі – наприклад, кальцію карбонат ($CaCO_3$, $K_S^0 = 3.8 \cdot 10^{-9}$) [1] і кальцію сульфат ($CaSO_4$, $K_S^0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$) [4]. У загальному плані на рівні хімічних реакцій досліджено процес переведення до розчинного стану (щодо дисперсій – до іонного стану Ca^{2+}) малорозчинної солі $CaCO_3$ за допомогою третьої речовини – D-глюконо- δ -лактону (без введення додаткової третьої речовини протікання реакції заміщення неможливе за малої розчинності $CaCO_3$).

Метою дослідження є теоретичне обґрунтування кінетики гелеутворення натрію альгінату – $AlgNa$ (N_0) – у присутності малорозчинної солі $CaSO_4$.

© Євген Пивоваров, 2009

Особливістю $CaSO_4$ є здатність утворювати у воді складну дисперсію, що характеризується рівновагою між нерозчинною часткою солі та розчинною – рівняння (5). Така рівновага утворюється без залучення третьої речовини, що притаманне для $CaCO_3$.

За хімічною ознакою гелеутворення Alg_2Ca – це реакція заміщення, рівняння якої у загальному вигляді (1) для розчинної солі $CaCl_2$ описується:



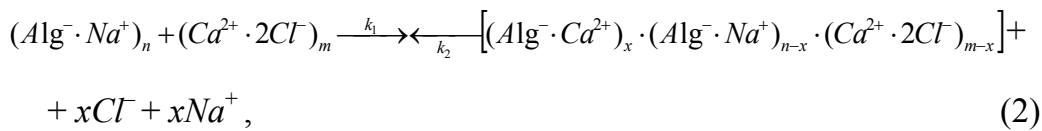
де A^-, B^+ – поліаніон і полікатион;

a^-, b^+ – неорганічні протиіони;

n, m, x – кількість молів речовини;

k_1, k_2 – константи швидкості прямої та зворотної реакції.

Для розчинної солі $CaCl_2$ рівняння має вигляд:



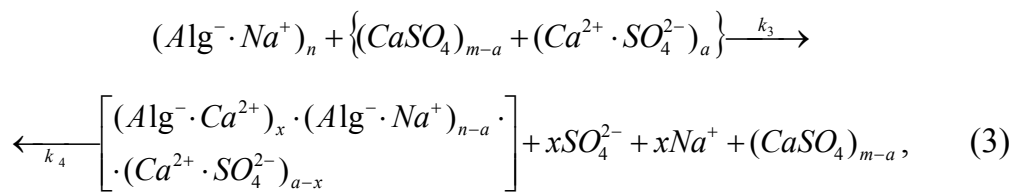
де Alg^- – поліаніон $AlgNa$ у воді;

Ca^{2+} – катион кальцію у воді;

$(Alg^- \cdot Ca^{2+})_x$ – комплексний поліелектроліт $AlgNa$ (гель Alg_2Ca);

Cl^-, Na^+ – неорганічні протиіони.

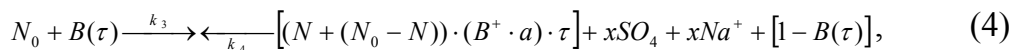
Для малорозчинної солі $CaSO_4$ в миттєвий проміжок часу ця реакція має вигляд:



де SO_4^{2-}, Na^+ – неорганічні протиіони;

k_3, k_4 – константи швидкості прямої та зворотної реакції.

У загальному вигляді для $N_0 = \text{const}$ кількості молекул $AlgNa$ з виникненням N молекул Alg_2Ca рівняння може мати такий вигляд:



де N_0 – кількість $AlgNa$ в системі ($N_0 = \text{const}$);

$B(\tau)$ – кількість іонів Ca^{2+} , що дисоціювали з $CaSO_4$ за час τ ($[CaSO_4] = \text{const}$);

N – кількість Alg_2Ca , що утворилася за час τ ,

$[1 - B(\tau)]$ – кількість неперетвореної солі $CaSO_4$ при таких умовах за час τ .

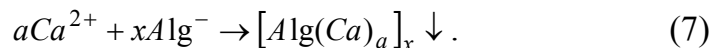
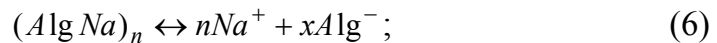
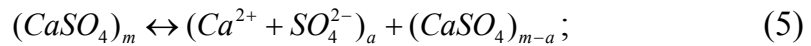
За фізичним сенсом зміна величини (B) в часі, тобто $B(\tau)$, фактично характеризує перехід розчинного альгінату із стану N_0 в стан N – гелеподібний (тобто $N_0 \rightarrow N$) у трикомпонентній системі "AlgNa – $CaSO_4$ – вода".

Якщо прийняти, що в розчині AlgNa (N_0) відсутній Alg_2Ca (N), а при повному досягненні рівноваги реакції (1) в системі відсутній N_0 , то ступінь переходу $N_0 \rightarrow N$ можна оцінювати за допомогою коефіцієнта $0 \leq St_f \leq 1.0$, який за фізичною суттю відображає ступінь заміщення N із N_0 , тобто стан системи в певний час.

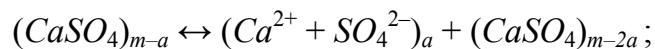
Особливістю використання $CaSO_4$ для реакції з AlgNa є необхідність дослідження кінетики реакції структуроутворення, оскільки це значно залежить від швидкості виведення з процесу іонів Ca^{2+} , які зумовлюють постійну концентрацію при надлишку в системі кількості $CaSO_4$. Ймовірно, що швидкість фазового переходу $CaSO_4 \downarrow \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ залежатиме від швидкості виведення із реакції Ca^{2+} , який, в свою чергу, зумовлює кінетику гелеутворення.

Дослідження кінетичних закономірностей процесу структуроутворення можливе за таких вихідних умов:

а) хімічна схема процесу структуроутворення проходить згідно реакцій, які описані рівняннями:



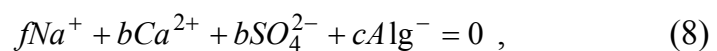
За цих умов виникає ланцюгове розчинення $CaSO_4$ за схемою:



б) надлишок $CaSO_4$ забезпечує добуток розчинності $\sqrt{DP_{CaSO_4}} = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \text{const}$ при заданій температурі протягом усього процесу структурування;

в) нижча величина добутку розчинності солі Alg_2Ca порівняно з $CaSO_4$ ($\sqrt{DP_{(Alg_2Ca)_x}} \ll \sqrt{DP_{(CaSO_4)_m}}$) перешкоджає переходу в стан розчину іонів Ca^{2+} , які "зв'язані" альгінатом;

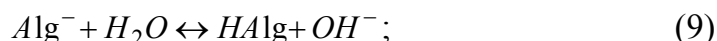
г) за зазначених вище умов система на всіх етапах не утворює електричний струм, тоді :



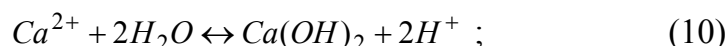
де f, b, c – коефіцієнти молярних часток відповідних іонів;

д) рН одержаного розчину становить:

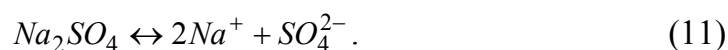
– за надлишку $AlgNa$ ($n > m$) можливий зсув значень рН до лужного середовища:



– за нестачі $AlgNa$ ($m > n$), тобто надлишку $CaSO_4$, можливий зсув значень рН до кислого середовища:



е) вважаємо, що "нейтральність" заряду системи забезпечує утворення нескінченно розчинної солі, розчинність якої забезпечується одночасним існуванням катіону Na^+ і аніону SO_4^{2-} :



Аналізуючи ці вихідні умови, можна зазначити таке.

Умова (б) забезпечується розчинністю частки (m) кристалів солі $CaSO_4$ з достатньо великою швидкістю і рівномірно за існуючим загальним об'ємом розчинника. Згідно реакції один моль-іон Alg^- зв'язує (а) моль-іонів Ca^{2+} . Оскільки $\sqrt{DP_{(CaSO_4)_m}} = \text{const}$, а $(AlgNa)_n$ має "нескінченну" розчинність, тобто не утворює насиченого розчину, то швидкість його розчинення V_1 буде:

$$V_1 = k_1 [Alg^-] \cdot [Na^+], \quad (12)$$

де k_1 – константа швидкості;

$[Alg^-] \cdot [Na^+]$ – добуток концентрацій аніону та катіону.

Тоді швидкість осадження Ca^{2+} із розчину V_2 визначається залежністю:

$$V_2 = k_2 [Alg^-] \cdot [Ca^{2+}], \quad (13)$$

де k_2 – константа швидкості;

$[Alg^-] \cdot [Ca^{2+}]$ – добуток концентрацій аніону та катіону.

Оскільки реакції, що описуються рівняннями (12) і (13), відбуваються одночасно в спільному розчиннику, а порівнюючи швидкості V_1 і V_2 , необхідно зазначити, що за умови стехіометричного надлишку $AlgNa$ швидкість V_2 у трикомпонентній системі " $CaSO_4$ – $AlgNa$ – вода" обов'язково буде більше швидкості V_1 ($V_2 > V_1$)

і визначатиме кінетику процесу, інакше гель ніколи не утвориться, і це є обов'язковою умовою.

Якщо в системі буде нестача $AlgNa$, то швидкості реакцій (12) і (13) визначатимуться як швидкістю внесення розрахункової кількості $AlgNa$ до системи, так і швидкістю взаємної дифузії іонів речовин у розчиннику, що визначається їхньою концентрацією, тобто кінетику процесу необхідно розраховувати згідно градієнтів концентрацій (C):

$$P \frac{dC}{d\tau} = -divj_m + I_m, \quad (14)$$

де P – густина, $кг/м^3$;

$divj_m$ – дивергенція, зміна стану солі масою I_m із характерною для неї щільністю з нерозчинного стану в розчинний у конкретний момент часу, або співвідношення розчинної форми до нерозчинної ($AlgNa, CaSO_4$);

$j_m = -DgradC$;

I_m – об'ємна щільність джерел субстратів реакцій $кг / м^3 \cdot с$;

D – коефіцієнт дифузії, $м^3 \cdot с$.

Поняття дивергенції у цьому випадку слід трактувати як дисоціацію солі $CaSO_4$ та накопичення іонів Ca^{2+} , як результат певного масопереносу, на який впливає багато факторів. Кінетика процесу може зумовлюватися дисперсністю $CaSO_4$ та інтенсивністю перемішування суспензії $CaSO_4$ з розчином $AlgNa$, концентрація якого нижча за стехіометричне співвідношення та недостатня для рівномірного розподілення $CaSO_4$ в розчині $AlgNa$.

При надлишку $AlgNa$ та/або за його стехіометричної рівноваги з іонами Ca^{2+} ступінь утворення гелю (N), тобто стан системи St_f за проміжок часу $d\tau$ можна виразити так:

$$d[AlgCa] = [Alg^-] \cdot [Ca^{2+}] \cdot K_{cm} K_2 d\tau, \quad (15)$$

де K_{cm} – константа, яка враховує динаміку зв'язування одним моль-іоном Alg^- (а) іонів Ca^{2+} (згідно з рівнянням (7), що забезпечує утворення 1 молекули Alg_2Ca).

Ураховуючи, що ступінь заміщення в реакції, яка лежить в основі гелеутворення і утворення гелю Alg_2Ca , із станом St_f за вибраних концентрацій є величина постійна, та те, що концентрація іонів $[Ca^{2+}] = \sqrt{DP_{CaSO_4}}$ є теж величиною постійною, то за умови $T = const$ добуток $\sqrt{DP_{CaSO_4}} \cdot K_{cm} \cdot K_2$ буде також величиною постійною, тобто константою (χ) для певного стану St_f , і може записуватися:

$$\sqrt{DP_{CaSO_4}} \cdot K_{cm} \cdot K_2 = \chi, \quad (16)$$

де χ – коефіцієнт.

Виходячи із рівняння (4), де N – число моль-молекул гелю Alg_2Ca , що сформувався, N_0 – число моль-іонів Alg^- на початку реакції (за умови, що 1 моль-іон Alg^- утворює 1 моль-молекулу Alg_2Ca), то різниця концентрацій (N_0) та (N) характеризуватиме стан гелеутворення St_f у певний момент часу й даватиме можливість розрахувати залишкову кількість Alg^- (як частку від N_0) у визначений час структування, тобто $(N_0 - N) \approx [Alg^-]$, то швидкість утворення гелю може бути виражена:

$$dN = (N_0 - N) \cdot \chi \cdot d\tau. \quad (17)$$

Унаслідок інтегрування:

$$\ln(N - N_0) = -\chi\tau + \ln C, \quad (18)$$

де C – константа інтегрування;

або:

$$\frac{N_0 - N}{C} = e^{-\chi\tau}, \quad N_0 - N = C \cdot e^{-\chi\tau}, \quad (19)$$

або:

$$N = N_0 - C \cdot e^{-\chi\tau}. \quad (20)$$

Ураховуючи, що за $\tau = 0$ весь альгінат буде в розчинній формі (Alg^-), тобто виконується умова $N = 0$, тоді $C = N_0$:

$$N = N_0 \cdot (1 - e^{-\chi\tau}), \quad (21)$$

де $1 - e^{-\chi\tau}$ – ступінь переходу $AlgNa$ (N_0) до Alg_2Ca (N) у певний момент часу.

Рівняння (21) є математичною моделлю кінетики гелеутворення, а для трикомпонентної системи " $CaSO_4 - AlgNa -$ вода" – також кінетикою хімічної реакції переходу Ca^{2+} з однієї солі ($CaSO_4$) до іншої [$Alg(Ca)_a$] через спільний розчинник H_2O за реалізованої умови, що визначена пунктом (в).

Рівняння (17) доводить, що швидкість утворення Alg_2Ca (dN) є функцією від концентрації незадіяного в реакції $AlgNa$, тобто ($N_0 - N$). Це виходить із рівняння (14) за умови забезпечення значень концентрацій стехіометрично рівноважних або близьких значень до них, тобто ця умова справедлива лише у випадку, коли концентрація $AlgNa$ буде більшою або рівною для стехіометричної масової концентрації $CaSO_4$, яка може розраховуватися за рівнянням (3).

У випадку недостатньої концентрації ($N_0 - N$) на масову концентрацію $CaSO_4$ така закономірність буде справедливою лише в перші початкові періоди перетворень.

Можна передбачити, що за близько стехіометричних співвідношень реагуючих компонентів у кожні проміжки часу, що досліджуються, $(\tau_1 - \tau_0)$, $(\tau_2 - \tau_1)$... $(\tau_i - \tau_{i-1})$, кінетика реакції характеризуватиметься затуханням, оскільки за концентрацією незадіяного $AlgNa$ ($N_0 - N_i$) система з часом збіднюватиметься, що необхідно враховувати при обґрунтуванні співвідношень реагуючих компонентів у технологічній системі.

У загальному вигляді кінетика процесу гелеутворення для стехіометричних або близько стехіометричних концентрацій за концентрації $AlgNa$ $N_0^1 < N_0^2 < \dots < N_0^3$ ймовірно матиме графічний вигляд кінетики процесу, апроксиматичне зближення якого з віссю часу зростатиме при зменшенні співвідношення компонентів.

Кінетика процесу може мати інший вигляд, якщо припустити, що утворення гелю Alg_2Ca (dN) не є функцією концентрації $AlgNa$ ($N_0 - N$), тобто:

$$dN \neq f \cdot (N_0 - N). \quad (22)$$

Цей випадок справедливий лише за умови використання розчинних солей кальцію, коли наявність N_0 не є обов'язковою умовою фазового перетворення суспензії $CaSO_4$ в іонний стан Ca^{2+} , а концентрація Ca^{2+} в системі досягається за рахунок самочинного розчинення солі в розчиннику.

У випадку надлишку $AlgNa$, що характерно в перші проміжки часу після змішування компонентів або в результаті цілеспрямованого введення надлишку $AlgNa$, тобто ($N_0 \gg N + dN$), в певний проміжок часу в системі спостерігається нестача іонів Ca^{2+} незважаючи на збиток осаду $CaSO_4$, що може трактуватися як виникнення ненасиченого розчину Ca^{2+} (тобто виникає тимчасова умова $\sqrt{DP_{(CaSO_4)_m}} \neq const$), тоді в короткі проміжки часу реакція проходитиме згідно лінійного закону:

$$dN = \chi^* d\tau, \quad (23)$$

де χ^* – константа, швидкість реакції, c^{-1} , але за надлишку Alg^- та за гідролізу ($H^+ Alg^-$) можливе "зшиття" двох моль-іонів Alg^- одним моль-іоном Ca^{2+} , тоді $\chi \neq const$, тому що k_{cm} і k_2 втрачають свій сенс. Можна передбачити, що за цих умов $\chi_{\text{гідролізу}} > \chi$, але $\sqrt{DP_{Alg_2Ca}} \neq 0$, можлива дисоціація утвореної солі, що не призводитиме до гелеутворення.

Аналіз кінетики реакції показав, що швидкість гелеутворення *AlgNa* за наявності джерела Ca^{2+} із малорозчинної солі $CaSO_4$ залежить від концентрації *AlgNa*, який не вступив до реакції, тобто $(N_0 - N)$.

Із огляду на це, для оптимізації параметрів технологічного процесу гелеутворення, з точки зору прискорення структуроутворення, в рецептурах потрібно обґрунтовано підвищувати концентрацію *AlgNa* відносно концентрації Alg_2Ca , але концентрація солі при цьому має бути такою, що забезпечує необхідний за показниками рівень Alg_2Ca .

Обов'язковою умовою технологічного процесу гелеутворення є необхідність певного перевищення концентрації *AlgNa* над стехіометрично врівноваженою концентрацією іонів Ca^{2+} , що містяться в малорозчинній солі та забезпечують повне розчинення солі $CaSO_4$ і певні гідродинамічні властивості структурованих продуктів.

На *рис. 1* наведено дані щодо зміни мутності суспензій солі $CaSO_4$ в дисперсійному середовищі розчину *AlgNa*. Повнота реакції (3) забезпечує фазовий перехід $CaSO_4$ до розчинного стану, що може опосередковано свідчити про гелеутворення. Співвідношення реагуючих компонентів *AlgNa* : $CaSO_4$ вміщуються в межі 11.1 : 1.0 (крива 2) до 3.0 : 0.81 (крива 6). Близько стехіометричні співвідношення компонентів описуються кривою 4. Порівняння характеру кривих із даними теоретичного аналізу підтверджує зроблені припущення щодо характеру кінетики процесу гелеутворення. Для випадку співвідношення 11.1 : 1.0 експериментальна залежність прогнозовано описується рівнянням (23), за інших, зменшених співвідношень, експериментальні значення набувають експоненціального характеру, які описуються залежністю (21).

Відносне зростання концентрації *AlgNa* до концентрації солі з 3.0 : 0.27 = 11.1 (крива 2) до 3.0 : 0.54 = 5.5 (крива 4) приводить до зростання швидкості гелеутворення у 20 разів.

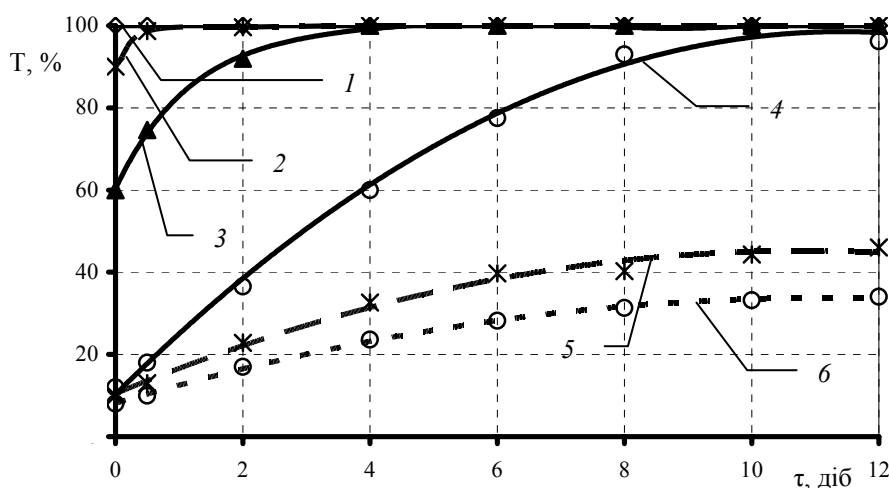


Рис. 1. Динаміка світлопропускання розчину *AlgNa* та структурованих систем на його основі за концентрацій *AlgNa* 3.0 %, а Alg_2Ca – 0 (1); 0.270 (2); 0.405 (3); 0.540 (4); 0.675 (5); 0.810 (6) %

У середовищі MathCad перевірено розроблену теоретичну модель гелеутворення на адекватність через апроксимацію функції графічно описаної залежності показника світлопропускання суспензій $CaSO_4$ в розчині $AlgNa$ (3.0 %) за їхніх різних концентраційних співвідношень, які моделюють близько стехіометричні та не стехіометричні співвідношення (експериментальні дані див. на *рис. 1*).

Типова залежність, перевірена на адекватність фізико-математичної моделі, наведена на *рис. 2*.

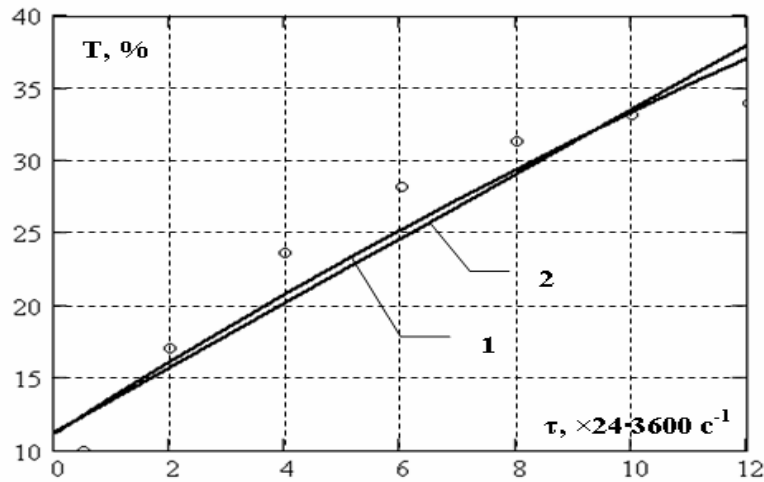


Рис. 2. Типова кореляційна залежність теоретичної та експериментально побудованої кривої кінетики світлопропускання

$$\text{за умов } C_{AlgNa} = 3.0 \%, C_{CaSO_4} = 0.810 \text{ мас. } \%, \frac{C_{AlgNa}}{C_{CaSO_4}} = \frac{6}{1.62}$$

(\circ – експериментальні дані; 1 – апроксимаційна функція виду (23);
2 – лінійна апроксимаційна функція)

Для інтервалу часу $0 \dots 10 \times 24 \cdot 3600 \text{c}^{-1}$ експериментально одержані дані практично повністю лягають на теоретичну криву. Цей факт дає змогу стверджувати про адекватність розробленої теоретичної моделі та експоненціальну залежність по осі часу.

Високі коефіцієнти кореляції для експоненціальної функції ($K_{експ}$), які лежать у межах значень 0.966...0.992, та лінійної функції ($K_{лін}$) із значеннями 0.947...0.978 відповідно виявлено для всіх підданих аналізу кінетики світлопропускання досліджуваних систем

$$\text{також за співвідношень } \frac{C_{AlgNa}}{C_{CaSO_4}} = \frac{6}{1.36}; \frac{6}{1.09}; \frac{6}{0.81}; \frac{6}{0.54}.$$

Швидкість процесу (χ, c^{-1}) визначається як величина, що пропорційна енергії активації цього процесу за певної температури. Не визначаючи енергію активації (її визначення можливе за температурної залежності рівноваги в системі), можна вважати, що цей коефіцієнт є коефіцієнтом швидкості встановлення рівноваги $N_0 \rightarrow N$. Він залежить від співвідношення концентрацій $AlgNa$ і Alg_2Ca , а за умови постійної концентрації $AlgNa$ (3.0 %) – від концентрації (мас. %) Alg_2Ca . При

зростанні концентрації $AlgNa$ відносно концентрації Alg_2Ca зростає кількість незадіяного в процесі альгінату, тобто – різниця $(N_0 - N)$, що прискорює розчинення $CaSO_4$, наближаючи його до лінійної залежності, а значить – і швидкість гелеутворення. При зростанні масової концентрації солі на постійну концентрацію $AlgNa$, що в математичному сенсі описується зменшенням співвідношення натрію альгінату до $CaSO_4$, різниця $(N_0 - N)$ зменшується, що знижує швидкість реакції. Експериментальна залежність швидкості гелеутворення при відносному зниженні концентрації $AlgNa$ до малорозчинної солі Alg_2Ca в межах досліджених співвідношень від $\frac{6}{1.62}$ до $\frac{6}{0.54}$ наведено на *рис. 3*.

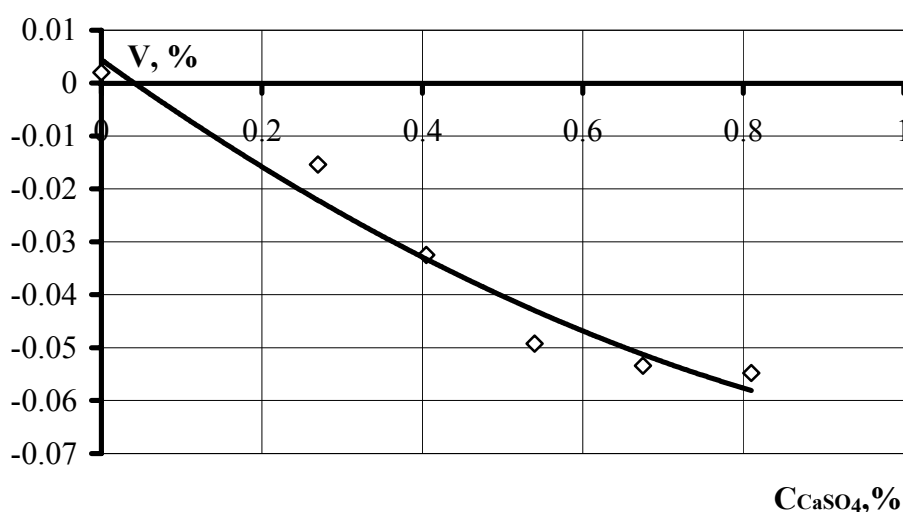


Рис. 3. Залежність швидкості гелеутворення від концентрації $CaSO_4$ при $C_{AlgNa} = \text{const}$ (3.0 %)

При тому, що величина добутку розчинності $CaSO_4$ описується умовою $\sqrt{DP_{CaSO_4}} = \text{const}$, стає зрозумілим – за постійної масової концентрації $CaSO_4$ в системі швидкість гелеутворення, а значить – і процесу структуроутворення, може бути суттєво скорегована варіюванням концентрації $AlgNa$.

Таким чином, кінетика процесу залежатиме як від масових концентрацій реагуючих компонентів, що дуже важливо для харчових структурованих продуктів, так і від їхнього співвідношення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Гринченко Н. Г.* Технологія реструктурованих напівфабрикатів на основі рибної сировини : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Наталя Геннадіївна Гринченко. — Харків, 2007. — 171 с.
2. *Рябець О. Ю.* Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгінату натрію : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Ольга Юріївна Рябець. — Харків, 2008. — 178 с.

3. *Пестина А. А.* Технологія реструктурованого полуфабриката из дыни : дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 / Анна Александровна Пестина. — Харьков, 2009. — 177 с.
4. *Карпетьянц М. Х.* Общая и неорганическая химия / М. Х. Карпетьянц, С. И. Дракин. — М. : Химия, 1993. — 592 с.