

НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОЗДОРОВЧИХ ПРОДУКТІВ

УДК 544.431.134:544.02282

**Євген ПИВОВАРОВ,
Ольга ПИВОВАРОВА,
Ольга ГРИНЧЕНКО**

НАУКОВЕ ПРОГНОЗУВАННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ СТРУКТУРО- УТВОРЕННЯ СИСТЕМИ "НАТРІЮ АЛЬГІНАТ – КАЛЬЦІЮ СУЛЬФАТ – ВОДА"

Науковцям добре відома властивість натрію альгінату щодо формування іонотропних гелів у присутності двовалентних і полівалентних катіонів. Основу процесу желеутворення забезпечує кооперація, за рахунок якої відбувається асоціація та формування блоків гулуранової кислоти. Кальцію хлорид, кальцію сульфат, кальцію карбонат та інші солі, що містять катіони кальцію, використовуються у цьому процесі [1].

Багато технологічних завдань – одержання структурованих систем різної форми та консистенції, необхідність утворення структури із заданою швидкістю, текстурою гелю тощо – потребують вивчення та наукового обґрунтування виду солі кальцію, яка використовується, і параметрів формування гелю.

Метод внутрішнього структурування, коли процес протікає безпосередньо в желеутворюючій системі, має певні переваги завдяки можливості одержання однорідних за текстурою гелів, керуванню швидкістю процесу та відсутністю синерезису [2].

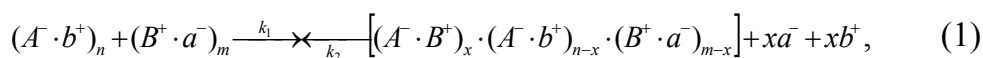
Незважаючи на чисельні праці стосовно дослідження властивостей альгінових гелів, метод внутрішнього структурування, який відбувається з використанням системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ ", вивчено недостатньо і підлягає аналітичному та експериментальному дослідженню.

Досліджено утворення гелів кальцію альгінату за *технологічною, хімічною та термодинамічною* ознаками.

© Євген Пивоваров, Ольга Пивоварова, Ольга Гринченко, 2010

За технологічною ознакою – результатом процесу є гель, властивості якого можуть надавати системі нових структурно-механічних і органолептичних ознак. Гелі можуть бути змішані, якщо поряд з іотропним (паралельно чи послідовно) має місце термотропне гелеутворення за рахунок введення до спільного середовища (розчинника) додаткової речовини – термотропного гелеутворювача. *Наповнені* гелі утворюються при введенні до системи як фази харчових інгредієнтів (наприклад, шматочки харчових продуктів), які не заважають реакції заміщення і суттєво впливають на фактор ентропії та безмежно його підвищують.

За хімічною ознакою – це реакція заміщення, рівняння якої в загальному вигляді (1) та за умов (2) для розчинної солі $CaCl_2$ описуватиметься рівнянням:

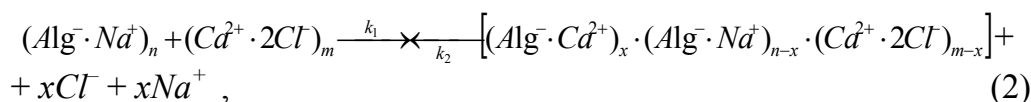


де A^- , B^+ – поліаніон та полікатион відповідно;

a^- , b^+ – неорганічні протиіони;

n , m , x – кількість молів речовини;

k_1 , k_2 – константи швидкості прямої та зворотної реакції.



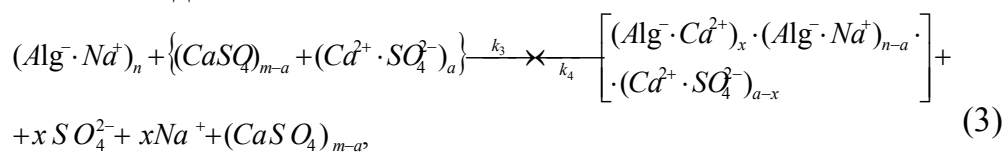
де Alg^- – поліаніон $AlgNa$ у воді;

Ca^{2+} – катион кальцію у воді;

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

Cl^- , Na^+ – неорганічні протиіони [3].

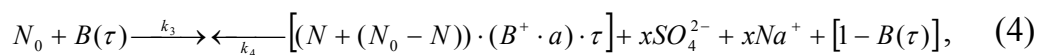
Для малорозчинної солі $CaSO_4$ в миттєвий проміжок часу реакція має вигляд:



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

k_3 , k_4 – константи швидкості прямої та зворотної реакції.

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



де N_0 – кількість $AlgNa$ в системі ($N_0 = const$);

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

N – кількість Alg_2Ca , що утворилася за час τ ;

$[1 - B(\tau)]$ – кількість неперетвореної солі $CaSO_4$ за даних умов, за час τ .

За фізичних характеристик $B(\tau)$ характеризує перехід розчинного альгінату зі стану N_0 до стану N – гелеподібний стан, тобто $N_0 \rightarrow N$.

Однак реакція (4) має такий вигляд лише за умови, коли кількість $AlgNa$ в системі менша за стехіометрично врівноважену з кількістю іонів Ca^{2+} малорозчинної солі або характерна для початкового стану системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ ", означеної нами St_g . За умови збільшення частки $CaSO_4$ в системі частка нерозчинної солі ($CaSO_4$) збільшуватиметься, що потребує обґрунтування її кількості у складі харчових систем. Така передумова є наслідком того, що за $P, T = const$ добуток розчинності є величиною постійною $DP_{CaSO_4} = const$. При цьому вочевидь (3), що закономірності розчинення $CaSO_4$ залежатимуть від концентрації $AlgNa$. Саме тому можна стверджувати, що утворення гелю Alg_2Ca має виражений кооперативний характер взаємодії поліелектроліту $AlgNa$, для якого утворення та руйнування комплексу характерне для даних нейтральних значень рН тільки у вузькому інтервалі концентрації солі: при збільшенні частки $AlgNa$ до стехіометрично необхідної (для зв'язування (m) іонів Ca^{2+} (випадок 3)), або до надстехіометричної (з часом випадок (3) може бути зведений до випадку (2)) і в системі " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ " виникає нова малорозчинна сіль Alg_2Ca та "зникає" сіль $CaSO_4$, тобто виникає система " Alg_2Ca-H_2O ".

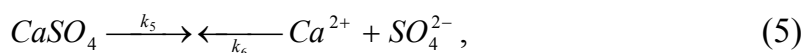
З термодинамічної точки зору утворення комплексу Alg_2Ca із системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ " пояснюється трансформацією макромолекул $AlgNa$ у поліелектроліт Alg_2Ca за рахунок реалізації надбаного високого хімічного потенціалу при дисоціації $AlgNa$ в розчиннику H_2O та одночасно присутньої у воді дисперсії $CaSO_4$ і, як результат цього, становлення високих значень ентальпії для систем " $Alg-Ca^{2+}-H_2O$ ", яка сприяє вивільненню неорганічних протиіонів xNa^+ і xSO_4^{2-} у розчин. Це призводить до зменшення значень вільної енергії Гіббса, збільшення ентропії системи за рахунок виникнення системи " $Alg_2Ca^{2+}-H_2O$ " і, як наслідок, досягнення нового рівня термодинамічної рівноваги у вигляді виникнення нової, неспорідненої з водою фази Alg_2Ca . З урахуванням закону збереження мас і за фіксованих концентрацій Alg^- та Ca^{2+} , можна стверджувати, що чим вище в системі концентрація вивільнених неорганічних протиіонів xSO_4^{2-} і xNa^+ , тим більше величина ентропії та в значній мірі реалізована здатність системи до гелеутворення.

Усі наведені ствердження справедливі лише в межах внутрішньо кваліфікаційної ознаки та не є справедливими в межах іншої ознаки. Це підтверджується наступними аналітичними дослідженнями.

Для визначення кількості утвореного в реакції (1) Alg_2Ca ($A^- \cdot B^+$) $_x$ можна використовувати гіпотетичне значення St_g , яке характеризує ступінь одночасного та взаємного перетворення речовин ($A^- \cdot b^+$) $_n$ і ($B^+ \cdot a^-$) $_m$ до речовини ($A^- \cdot B^+$) $_x$.

Одним із основних обмежень використання малорозчинної солі $CaSO_4$ є неможливість її рівномірного розподілення в об'ємі харчової системи й забезпечення перебігу хімічної реакції в кількісних величинах через розчини внаслідок її малої розчинності. За низької дисперсності солі в якомусь виділеному об'ємі системи буде її збиток, а в іншому – масова концентрація $CaSO_4$, а значить, і концентрація Ca^{2+} наблизатиметься до 0. Це є суттєвим недоліком хіміко-технологічних систем, до складу яких входить малорозчинна сіль, що призводить до нерівномірних швидкостей гелеутворення, особливо, коли складові солі повинні реалізовувати свій хімічний потенціал.

Саме тому з використанням таких солей необхідно забезпечити максимально рівномірне розподілення їх в об'ємі, що можливо лише за рахунок диспергування з утворенням суспензії, оскільки явище осмотичної або теплової дифузії для суспензій не характерне. Згідно основних хімічних законів, малорозчинні солі дають насичені розчини певної концентрації, зумовленої величиною DP_{CaSO_4} , і при диспергуванні солі у водному середовищі виникає ситуація, яка загалом описується рівнянням:



де k_5, k_6 – константи швидкості прямої до зворотної реакції.

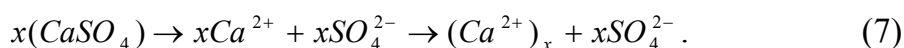
Цей випадок характерний лише при виконанні масових (вагових) концентрацій за температури $\approx 20^\circ C$, а саме:

$$[CaSO_4] \geq [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]; [CaSO_4] \leq 0.2 \% \text{ чи } [Ca^{2+}] \leq 0.058 \text{ мг } \%. \quad (6)$$

Єдино можливим випадком зміщення реакції (5) вправо є створення умов для розчинення $CaSO_4$, що може бути досягнуто за певних параметрів процесу.

Збільшення концентрації $CaSO_4$ не приводить до збільшення $[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$, оскільки ця сіль є малорозчинною і дає концентрацію насичення майже 0.2 %. Саме тому єдино можливим подальшим розчиненням $CaSO_4$, за умов існування її у вигляді дисперсії, є виведення із насиченого розчину $[Ca^{2+}]$ або $[SO_4^{2-}]$ (5).

Виходячи з того, що розчинення солей є швидкоплинним процесом, швидкість перетворення залежить від швидкості зв'язування (виведення) компонентів систем, які перебувають у рівнянні (7) зліва:



Зрозуміло, що для забезпечення перебігу реакцій (7) необхідно створити умови переведення іонів кальцію Ca^{2+} із зони насичення $(Ca^{2+} + SO_4^{2-})_x$ до нового нерозчинного стану $(Ca^{2+})_x$, тобто сприяти утворенню нових солей, які б характеризувалися низькою спорідне-

ністю до води й у водному дисперсійному середовищі утворювали нерозчинну фазу. Ця умова є обов'язковою для кількісного переведення малорозчинної солі $CaSO_4$ до розчинного стану. Повинен виконуватися певний ланцюг взаємодій у водному середовищі, який щодо Ca^{2+} описано загальною схемою (рис. 1):

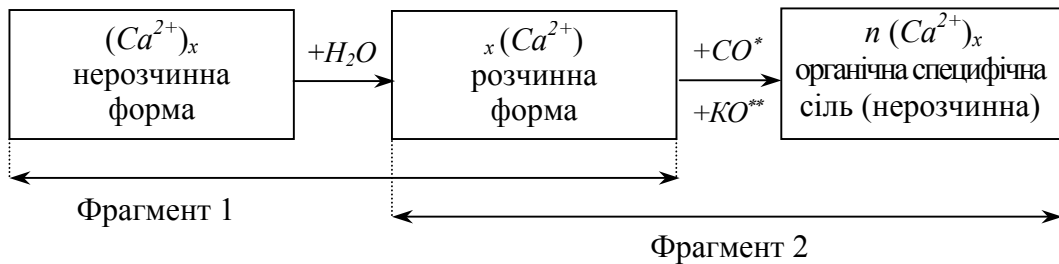
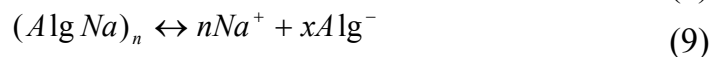
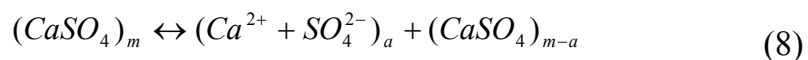


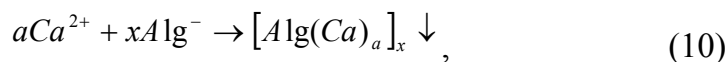
Рис. 1. Схема переведення іонів Ca^{2+} до нерозчинного стану (* сіль органічна; ** кислота органічна)

Переведення нерозчинної солі $CaSO_4$ до розчинного стану (фрагмент 1) відбувається в межах насичення, тобто величини DP_{CaSO_4} і об'єктивно є затухаючою реакцією та не дає можливість кількісно перевести $CaSO_4$ до розчинного стану. В той же час введення органічної специфічної речовини (більш активної солі $[CO]$ або органічної кислоти $[KO]$), які здатні виводити іони Ca^{2+} (зменшуючи його концентрацію) із зони насичення до зони більш низьких значень концентрацій (фрагмент 2), дає змогу кількісно зміщувати реакцію вправо (фрагмент 1) на концентрацію виведених із розчину іонів Ca^{2+} . За своєю природою органічні специфічні речовини мають характеризуватися високою ємністю за кальцієм і перевищувати за концентрацією потенційну концентрацію переведеного до розчинного стану кальцію xCa^{2+} , а нова утворена сіль повинна бути більш нерозчинною і своєю присутністю не заважати переведенню малорозчинної солі $CaSO_4$ до іонного стану. Таким вимогам відповідає $AlgNa$. Як сіль, яка утворена сильним лугом ($NaOH$) та слабкою альгіновою кислотою ($AlgCOOH$), він легко вступає до реакцій заміщення з солями, що утворені більш слабким лугом ($Ca(OH)_2$), до яких відноситься сіль $CaSO_4$.

Швидкість реакції заміщення дуже важко розрахувати. Це пов'язано з неможливістю рівномірно розподілити суспензію $CaSO_4$ в середовищі $AlgNa$ та забезпечити рівномірну швидкість дифузії іонів Ca^{2+} в системі.

Реакція високомолекулярних сполук $AlgNa$ та іонів Ca^{2+} – типова реакція заміщення, яка для трикомпонентної системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ " описана так:





тоді за реалізації схеми на *рис. 1* буде $(CaSQ)_{m-a} \leftrightarrow (Ca^{2+} + SO_4^{2-})_a + (CaSQ)_{m-2a}$.

Така система рівнянь справедлива лише для випадку стехіометричної рівноваги, яку важко досягти, оскільки кількість іонів Ca^{2+} можна спрогнозувати лише за умов, описаних у (1), тобто в період досягнення стану насичення, що відповідає властивостям солі за розчинністю за даних умов. Кількісні умови переведення $CaSO_4$ до іонної форми невідомі, оскільки це залежить від виведення іонів Ca^{2+} до третьої нерозчинної речовини. Також для стехіометричної рівноваги неможливо розрахувати співвідношення Alg^{-} та Ca^{2+} , оскільки невідома кількість кальцію, що переходить до розчину, та нерівномірний розподіл $CaSO_4$ як дисперсії у водному розчині $AlgNa$ не дає змоги визначити концентрації, які вступають до реакції.

Із погляду системного аналізу досліджувану систему можна охарактеризувати в кожний момент, визначаючи її стан St_g . Під фізичною сутністю коефіцієнта St_g системи слід розуміти її стан як результат одночасних перетворень, що слідує з рівняння (3) та описуються схемою на *рис. 1*. Зрозуміло, що за невідомих швидкостей реакцій, які описуються константами k_3 , k_4 (3) і (4) та k_5 , k_6 (5), це зробити дуже важко. Саме тому систему можна досліджувати за спрощеною схемою, де її стан описується значенням St_f за умов $St_f = 0$, коли $(AlgNa)_n \rightarrow xAlg^{-} + nNa^{+}$, та $St_f = 1$, коли $xAlg^{-} + aCa^{2+} \rightarrow [Alg(Ca)_a]_x \downarrow$, значення St_f може змінюватися від 0 до 1 і свідчить про перетворення $xAlg^{-}$ в $[Alg(Ca)_a] \downarrow$, що одночасно за стехіометричних співвідношень контролює ступінь перетворень за реакцією (7). Якщо кількість натрію альгінату за концентрацією означити як величину n або N_0 (4) і він містить k потенційних карбоксильних груп для заміщення в гулу-ронових залишках альгінату, а кількість альгінату після перетворень зазначити як x або N (4) і він містить кількість заміщених карбоксильних груп P , то St_f можна оцінити за співвідношенням:

$$St_f = \frac{N}{N_0} = \frac{P}{k}, \quad (11)$$

де P – кількість заміщених іоногенних груп аніону натрію альгінату (кількість Na^{+} еквівалентна кількості іонів Ca^{2+});

k – потенційна кількість іоногенних груп для заміщення.

За умов введення зшиваючої солі, яка є джерелом Ca^{2+} , що сприяє гелеутворенню, значення P зростатиме.

Справедливо відмітити, що постійній величині цього співвідношення відповідатиме визначений ряд концентрацій $AlgNa$ та $CaSO_4$ (тобто Ca^{2+}), за умови, що певному концентраційному зростанню частки $AlgNa$ відповідатиме пропорційне зростання концентрації

$CaSO_4$. Такому випадку відповідатиме чисельний ряд технологічних концентрацій однієї з речовин у межах її вагових концентрацій від > 0 до 100 мас. % сухих речовин, що з технологічної точки зору уможливить одержання гелів з різними органолептичними властивостями. Це підтверджує, що встановлені закономірності гелеутворення в системі " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ " є теоретичним підґрунтям для прогнозування одержання гелів з визначеними структурно-механічними властивостями, які досягаються лише за умови чіткої, обґрунтованої концентрації реагуючих компонентів. За цих умов можна стверджувати, що інтерпретація процесу структуроутворення як хімічного процесу не дає однозначних технологічних результатів.

При аналізі гіпотетичного стану St_f системи через миттєве значення St_i в досліджуваній момент часу можливі етапи процесу можуть описуватися умовами:

$$m = 0 \text{ (12)}, \quad n = 0 \text{ (13)}, \quad m \geq n \text{ (14)}, \quad m \leq n \text{ (15)}.$$

Випадок рівняння (12) носить теоретичний характер і визначає неможливість існування системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ ", тому що за цих умов не існує розчин $AlgNa$, який є обов'язковим інгредієнтом для гелеутворення.

Стан St_f системи, за умов, що описуються рівняннями (13) і (14) щодо хімічної реакції, перебіг якої має місце під час гелеутворення, або з термодинамічної точки зору, утворення нового стану рівноваги, може бути охарактеризовано як співвідношення рівноважної кількості утворених сольових кальцієвих місточків $(p_1 + p_2 \dots + p_n) = p$ між ланцюгами поліаніона $AlgNa$ в комплексі $[(A^- \cdot B^+)_x \cdot (A^- \cdot b^+)_{n-x} \cdot ((B^+ \cdot a^-)_{m-a})]$ до їх максимально можливих значень K , тобто для масових концентрацій речовин m та n ($St_f = p/m$ за умови (14) та $St_f = p/n$ за умови (15)). Слід підкреслити, що співвідношення форм кальцію у вигляді іонів Ca^{2+} та нерозчинній формі $(CaSO_4)_{m-a}$ повинно розраховуватися, виходячи з поняття дивіргенції – $div_j m \cdot \{(CaSO_4)_{m-a} (Ca^{2+} \cdot SO_4^-)_a\}$ для внесеної маси солі. Поняття дивіргенції за суттю є дисоціація $CaSO_4$ з накопиченням іонів Ca^{2+} (як результат певного масопереносу в нескінченно малому об'ємі), на який у цьому випадку впливає безліч факторів. Для стехіометрично врівноважених систем $St_f = 1$. Тоді система з трикомпонентної " $Alg_2Ca-CaSO_4-H_2O$ " перетвориться на двокомпонентну " Alg_2Ca-H_2O ". Для випадку, що описується рівнянням (14), виникає трикомпонентна система " $Alg_2Ca-CaSO_4-H_2O$ ", а для випадку (15) склад системи можна визначити як " $AlgNa-Alg_2Ca-H_2O$ ".

У реальному процесі (3) співвідношення $(Alg^- \cdot Na^+)_n : \{(CaSO_4)_{m-a} (Ca^{2+} \cdot SO_4^-)_a\}$ визначатимуть як наявність окремих компонентів у середовищі, так і характеризуватимуть систему за гідродинамічними властивостями.

У хімічному плані, згідно рівнянь (14) і (15), може виникати два типи гелів Alg_2Ca як комплексів поліелектроліту Alg_2Ca . При змішуванні еквівалентних кількостей цих речовин (стехіометричних кількостей за хімічним балансом) значення $St_f = St_g = 1$, тобто ступінь перетворень St_g системи, також буде повним. За таких умов можуть виникати в реальних умовах повністю заміщені за іоногенними групами гідрофобні гелі Alg_2Ca за повної витрати реагуючих рецептурних компонентів, тобто виникає стехіометрично врівноважений за складовими гелю Alg_2Ca .

Інша ситуація відбувається за умов, що описані рівняннями (12)–(15) – $St_f \neq 1$. У цьому випадку виникають стехіометрично невірноважені гелі Alg_2Ca , які з хімічної точки зору є нестехіометричними поліелектролітами. За умови $n > t$ виникає система "гель Alg_2Ca в розчині $AlgNa$ ", тобто м'який гель з вираженими гідрофільними (за рахунок $AlgNa$) властивостями, схема утворення якого зображена на *рис. 3*. На *рис. 2 (а)* схематично зображено ланцюг гідрофільного $AlgNa$ у формі аніона.

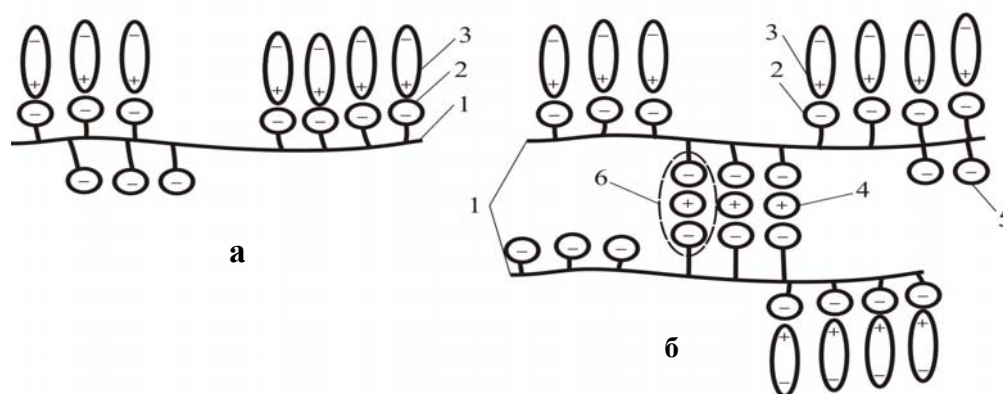


Рис. 2. Модель структури молекули $AlgNa$ (а) та гелю Alg_2Ca (б):
1 – ланцюг молекули; 2 – гідратовані неіоногенні гідрофільні центри $AlgNa$;
3 – молекули води; 4 – іон Ca^{2+} ; 5 – іоногенні незаміщені центри $AlgNa$;
6 – кооперативні зв'язки – сольовий кальцієвий місточок

Зрозуміло, що за рахунок груп 6 (див. *рис. 2 (а)*) нова структура, що виникає, нерозчинна у воді. Якщо виходити з умови, що $AlgNa$ у воді набуває структуру ланцюга, то гелі Alg_2Ca за моделлю матимуть структуру паралельно розташованих один до одного ланцюгів молекул альгінату (див. *рис. 2 (б)*), зшитих між собою катіонами Ca^{2+} .

Гель після повного заміщення, тобто за умови $P = k$ ($St_f = 1$), матиме структуру "сходінки драбини", тобто плоско-паралельних шарів.

Аналіз показує, що нова система має механічну міцність і пружні властивості, які визначаються певним, але неповним ступенем заміщення St_f і характеризуються певним ступенем гідрофобності та гідрофільності, що забезпечує в цілому утворення гелю другого роду. Це надає структурованій системі обмежену здатність до набрякання.

Система характеризуватиметься вираженою вологозатримувальною здатністю, зумовленою дипольними властивостями води, а також негативним зарядом дисоційованого у воді аніона Alg^- і гідрофільними центрами неіоногенної природи органічної солі Alg_2Ca . Отже, кількість зв'язаної вологи підвищуватиметься при зростанні співвідношення (n) до суми $[(m - a) + a]$ (3), а за наявності сталого й фіксованого співвідношення – при зростанні концентрації речовин n в системі.

Речовина $(Alg^- \cdot Ca^{2+})_n$ містить у своєму складі протилежно заряджений ліофілізуючий (Alg^-) та блокуючий (Ca^{2+}) поліелектроліти. За певної критичної концентрації Ca^{2+} ступінь заміщення Na^+ у складі $AlgNa$ кальцієм буде настільки високим, що зробить неможливим утримання речовини $(A^- \cdot B^+)_x \cdot (A^- \cdot b^+)_{n-x}$ у розчиннику та призведе до видалення її в окрему гідрофобну фазу. Це можливо, коли стан системи описуватиметься коефіцієнтом $St_f \approx 1$. Водночас ймовірно суттєве зниження вологозатримувальної здатності речовини, що може призвести до синерезису. За цих умов гіпотетична присутність Alg_2Ca у розчинному стані зумовлена лише наявністю у її структурі гідрофільних центрів неіоногенної природи, які не є учасниками комплексоутворення.

Технологічною метою хімічної реакції є структуроутворення, яке можливе лише за рахунок певного ступеню заміщення Na^+ речовини n комплексоутворювачем Ca^{2+} речовини m . Результатом цього може бути утворення поліелектролітного комплексу Alg_2Ca з контрольованими структурно-механічними та гідродинамічними властивостями.

Підвищення гідродинамічних властивостей системи може бути досягнуто з аналізу величини гіпотетичного значення St_f , яке характеризує ступінь перетворення $(A^- \cdot b^+) - (n)$ і $(B^- \cdot a^+) - (m)$. Зростання гідродинамічних властивостей системи аж до розчинення $[(A^- \cdot B^+)_x \cdot (A^- \cdot b^+)_{n-x} \cdot (B^- \cdot a^+)_{m-x}]$ досягатиметься лише за умови $St_f < 1$ та $St_f \rightarrow 0$, тобто коли кінетика реакції зсувається вліво, і в системі залишається надлишок компонентів $(A^- \cdot b^+) - (N_0)$ незавершеної реакції. Це відповідає зростанню частки фрагментів 2 та 5 (див. рис. 2 (а)), тобто гідрофільних центрів, і зменшенню частки фрагментів 6 – нейтралізованих гідрофільних центрів, або кооперативних зв'язків. При цьому вільні сегменти макромолекул поліелектролітів виконуватимуть роль вологозатримувальних центрів і центрів солубілізації або розчинення системи.

Концентрація полікатионів $(B^- \cdot a^+) - (m)$ суттєво впливатиме на асоціацію $AlgNa$ та вологозатримувальну здатність, тобто до екранування зарядів вільних участків 5 $AlgNa$ (див. рис. 2 (а)) та кооперативних гідрофобних зв'язків 6. Проте природа джерела Ca^{2+} визначатиме швидкість структуроутворення, тому що у випадку повільного вивільнення Ca^{2+} концентрації aCa^{2+} (4) знижуватиметься швидкість

гелеутворення, яка буде найвища для випадку, що описується рівнянням (2). Виникає необхідність проведення аналітичних і експериментальних досліджень з обґрунтуванням параметрів технологічних систем.

Умова $m > n$, тобто введення більших за стехіометричне співвідношення концентрацій Ca^{2+} (15), призводить до сегрегативного ефекту та інтенсивного синерезису як результат фазового розшарування гелів Alg_2Ca зі зменшенням його об'єму (див. рис. 2), оскільки крім екранування гідрофільних аніонних центрів та утворення кооперативних зв'язків на вільних ділянках Alg_2Ca виникає конкуренція між надлишком іонів Ca^{2+} з неаніонними гідрофільними центрами за вологу. Результатом є дегідратація полімеру та його висолування. Ефект дегідратації виникає внаслідок перебудови гідрофільних неіонногенних залишків Alg_2Ca , при цьому він набуває компактнішої структури (вільна енергія зменшується).

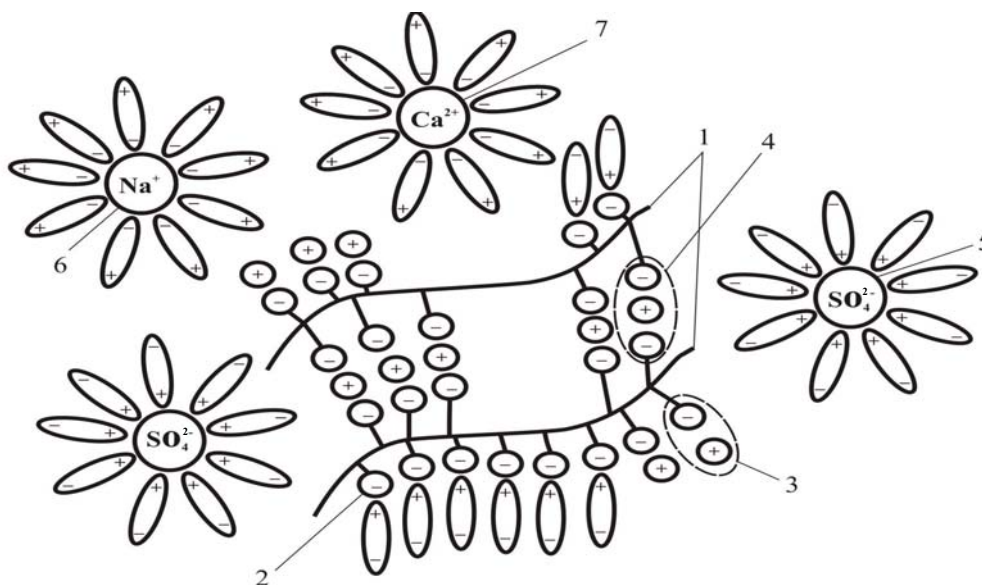


Рис. 3. Схематичне зображення структури гелю Alg_2Ca :

- 1 – ланцюги молекул $AlgNa$; 2 – гідратовані неіонногенні гідрофільні центри молекули $AlgNa$;
3 – іонногенні заміщені центри $AlgNa$; 4 – сольовий кальцієвий місточок;
5 – протиіони SO_4^{2-} ; 6 – протиіони Na^+ ; 7 – іони Ca^{2+}

На підставі проведених аналітичних досліджень можна зробити висновок, що формування гелів Alg_2Ca із трикомпонентної системи " $AlgNa-CaSO_4-H_2O$ " уможливило вирішення таких технологічних завдань, як отримання структури із заданими властивостями і вологоємністю, загушення системи й одержання харчових продуктів у вигляді синергуючих гідрогелів як наслідок дегідратації системи в технологічному процесі.

Наведені теоретичні дослідження дають змогу спрогнозувати структуру гелів за будовою, їхні структурно-механічні та гідродинамічні властивості, вологозатримувальну та вологовидільну здатності та можуть бути покладені до визначення швидкості гелеутворення, тобто величин, що вирішують параметри технологічного процесу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Grant G. T.* Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the eggs-box model / G. T. Grant, E. R. Morris, D. A. Rees. — [S. l.] : FEBS Lett, 1993. — 195 p.
2. *Haug A.* Fractionation of alginates by precapitation with calcium and magnesium / A. Haug, O. Smidsrod. — [S. l.] : Acta Chem Scand, 2005. — 271 p.
3. *Рябець О. Ю.* Технологія аналогу ікри чорної з використанням альгінату натрію: дис. ... канд. техн. наук : 05.18.16 : захищена 26.06.2008 : затв. 08.10.08 / Ольга Юріївна Рябець. — Харків, 2008. — 178 с.