

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

УДК 668.317

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ СТУДНЕЙ

В. А. Ершова, В. Б. Толстогузов, Г. Л. Слонимский

Полимерные студни обладают большим разнообразием свойств и структур, являясь интереснейшим объектом научных исследований, и в то же время находят широкое применение в первую очередь в пищевой промышленности. Подавляющее большинство пищевых продуктов, натуральных и искусственных, по своей физической природе могут рассматриваться как студни с развитой надмолекулярной структурой, микро- и макрогетерогенные или армированные элементами биологической структуры. При этом вкусовые и ряд других качеств пищи тесно связаны с ее механическими свойствами и структурой. Применение студней для изготовления искусственных продуктов питания предъявляет к ним ряд специфических требований. Это прежде всего комплекс механических свойств, скорость и степень набухания, сорбционные и поверхностные свойства, область размягчения и плавления, устойчивость таких студней при продолжительном хранении и условиях возможной кулинарной обработки. Приготовление искусственных продуктов питания, таким образом, представляет собой задачу, относящуюся к области основных проблем физико-химии полимеров. Она состоит в приготовлении студня с соответствующим комплексом свойств, содержащего, помимо студнеобразователя, пищевые вещества, и формовании его в соответствующие привычные и привлекательные формы [1, 2].

Настоящее сообщение посвящено методам приготовления и исследования некоторых свойств гранулированных студней, используемых нами для получения искусственной зернистой икры, как одной из возможных пищевых форм [1, 2].

Экспериментальная часть

В работе были использованы: фотожелатина, очищенная по Лебу, пищевая желатина, казеин, приготовленный по Хаммарстену и обработанный спиртом и эфиром, казеин — ч.д.а., фирмы Реанал, хлорное железо — х.ч. и вазелиновое масло. Казеин растворяли в 0,1 н. NaOH, желатину и соли — в дистиллированной воде. Использовали только свежеприготовленные растворы.

Сферические гранулы студня готовили следующим образом. Раствор желатины соответствующей концентрации ($\text{pH} = 5,1$), предварительно термостатированный при 40° в течение одного часа, вводили при той же температуре с помощью шприца в виде капель в вазелиновое масло, предварительно охлажденное до $5-7^\circ$. Полученные сферические гранулы студня выдерживали в масле еще в течение 30 мин. при $5-7^\circ$, после чего отделяли от масла. Оставшееся на поверхности гранул вазелиновое масло удаляли промывкой в течение 5 мин. дистиллированной водой при $5-7^\circ$ или с помощью фильтровальной бумаги. Эффективность промывки гранул водой и полнота удаления углеводородов с их поверхности определяется поверхностными свойствами студня. Студни желатины гидрофобны [3], но становятся гидрофильными при введении в желатину более 3% казеина. Поэтому промывка водой гранул студня желатины, содержащих казеин, приводит к удалению с их поверхности вазелинового масла.

Полученные сферические гранулы студня (диаметр 2,5—3 мм) использовали для исследования набухания, плавления и деформируемости. Представлялось интересным изучить также влияние на указанные свойства гранул образующихся на них оболочек, получаемых при обработке растительными дубильными веществами. Получение таких оболочек на студнях, содержащих желатину и глобулярные белки, путем дубления экстрактами зеленого чая описано нами ранее [1, 2, 4].

Дубление проводили водными экстрактами зеленого чая с концентрацией танинов 0,8% при $\text{pH} = 5,5$ в течение 30 мин. при 5—7°. Покрытые оболочкой гранулы студня легко окрашиваются в черный или серо-черный цвет в растворах солей трехвалентного железа пищевых кислот [5]. Для окрашивания гранулы выдерживали в течение 2 мин. в 0,1% (вес.) растворе FeCl_3 при 5—7°.

Покрытые оболочками гранулы, а также гранулы после окрашивания были использованы для определения температуры плавления, скорости набухания и деформируемости. Для получения гранулированных студней, содержащих казеин, использовали растворы, содержащие 15% казеина и 5 или 7,5% желатины в 0,1 н. NaOH (pH растворов — 6,1—6,2). Гранулы студня готовили и обрабатывали вышеописанным способом.

Был разработан ряд методик исследования гранулированных студней, весьма точных и эффективных, которые могут быть с успехом использованы также для изучения других систем, в частности для характеристики зернистых продуктов питания.

Температуры плавления студня определяли следующим образом: сферические гранулы студня (5—7 штук одновременно) помещают на политетрафторэтиленовую пленку, лежащую на дне прямоугольной спектрофотометрической кюветы, размером $24 \times 55 \times 40$ мм, закрепленную в специальном термостате, и нагревают при линейном подъеме температуры со скоростью 0,2° или 0,6°/мин. в условиях 100%-ной относительной влажности. Наблюдение за изменением вертикального диаметра гранул ведут с помощью горизонтального микроскопа МГ при 8-кратном увеличении с точностью $\pm 0,015$ мм.

Рис. 1. Изменение высоты гранул студня (15% казеина + 7,5% желатины) при нагревании. Диаметр гранул: 1 — 5,3; 2 — 5,4 мм

Гранулы сферической формы весьма удобны для точного измерения температуры плавления студня. Плавление гранул в нижней точке сферы облегчается действием собственного веса. За температуру плавления студня принимают температуру, соответствующую перегибу на характерной S-образной кривой, а за начало плавления — температуру, при которой начинает быстро меняться высота гранулы. Результаты хорошо воспроизводятся (рис. 1 — гранулы разного диаметра, при одинаковом составе и условиях получения студня) и позволяют определять температуру плавления студня с точностью $\pm 0,2^\circ$. В дальнейшем оказалось удобнее контролировать не вертикальный диаметр образца, а изменение краевого угла гранул (рис. 2), так как можно было ожидать, что значение краевого угла после плавления студня позволит охарактеризовать свойства оболочек, получаемых при его дублении, или поверхностные свойства системы при отсутствии таких оболочек.

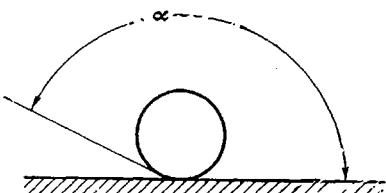
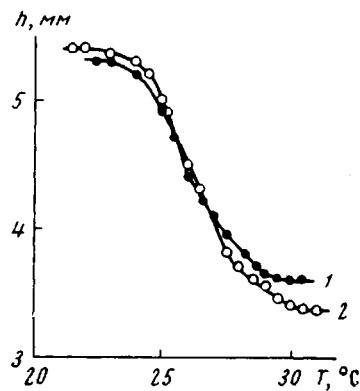


Рис. 2. Краевой угол гранулы студня

Измерение краевого угла при нагревании гранул производили с помощью горизонтального микроскопа МГ с гониометрическим окуляром. В студнеобразном состоянии краевой угол тупой, а в расплавленном — острый. Поэтому за температуру плавления студня принимали температуру, при которой краевой угол достигал значения 90° . Как и в предыдущем случае, для измерений использовали одновременно 5—7 гранул и контролировали среднее значение углов, измеренных по обеим сторонам проекции гранулы. Точность измерения краевого угла $\pm 3^\circ$. Результаты определения температуры плавления студня хорошо воспроизводятся с точностью $\pm 0,2^\circ$.

На рис. 3, а показано изменение краевого угла при нагревании гранул студня разного диаметра, содержащих 7,5% желатины и 15% казеина, предварительно выдержаных при $5-7^\circ$ в течение 80 мин. Характерные

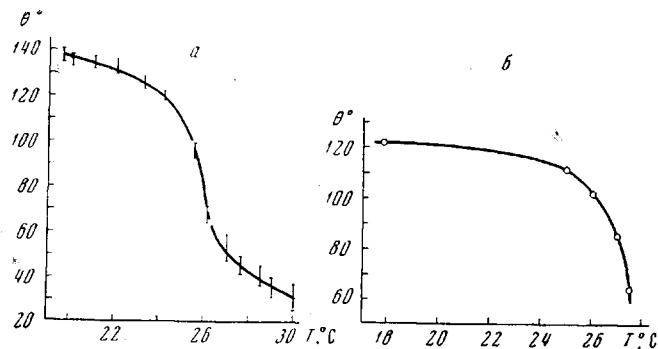


Рис. 3. Изменение краевого угла гранул студня различного диаметра при нагревании:

а — скорость нагрева $0,2^\circ/\text{мин.}$, температура плавления $25,7^\circ$;
б — скорость нагрева $0,6^\circ/\text{мин.}$, т. пл. $26,4^\circ$

S-образной формы кривые в координатах краевой угол — температура позволяют также оценить интервал температур, в котором происходит плавление гранул при заданной скорости нагревания. Увеличение скорости нагревания (в 3 раза) сдвигает интервал температур плавления в сторону более высоких температур (рис. 3, б). На рис. 4 приведена зависимость краевого угла от температуры гранул студня желатины различной концентрации при их нагревании со скоростью $0,2^\circ/\text{мин.}$

Сферическая форма гранул позволяет просто и точно измерять степень и скорость набухания студней, что, как известно, для веществ с низкой прочностью особенно затруднительно.

Для этого гранулы студня (5—7 шт. одновременно) помещают в прямоугольную спектрофотометрическую кювету, заполненную дистиллированной водой. Кювету термостатируют при $20 \pm 0,1^\circ$ в металлическом блоке с окнами для наблюдения. Измерение диаметра правильных сфер производится периодически с помощью катетометра КМ-6 с точностью $\pm 0,001$ мм. Скорость объемного набухания студня рассчитывают из изменений диаметра сфер в процессе набухания. Результаты (средняя величина 5—7 параллельных измерений) хорошо воспроизводятся.

На рис. 5 показано изменение объема гранул при набухании студней 7,5% желатины, содержащих 15% казеина, и тех же студней после дубления гранул и образования на них оболочек, а также после окрашивания оболочек гранул в растворе FeCl_3 . Обработка студня растворами растительных дубильных веществ и раствором солей трехвалентного хлорного железа снижает интенсивность набухания студня.

Механические свойства гранулированных студней изучали в условиях одноосного сжатия, наиболее простого и легко интерпретируемого метода исследования полимеров [5]. Прибор для изучения механических свойств гранул представляет собой модификацию динамометрических весов, предложенных ранее Каргиным и Соголовой [6] и использованных для исследования механических свойств студней [7] и зернистых пищевых продуктов [8].

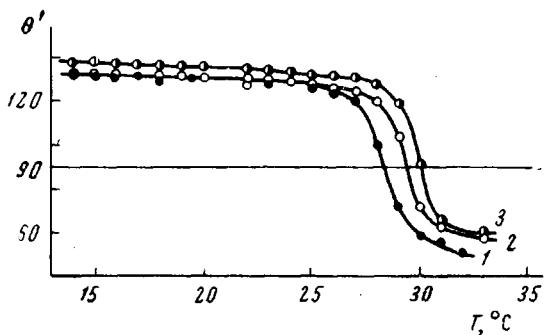


Рис. 4

Рис. 4. Изменение краевого угла гранул студня желатины различной концентрации при нагревании со скоростью $0,2^{\circ}/\text{мин.}$:

1 — 2% желатины, т. п.л. $25,5^{\circ}$; 2 — 7% желатины, т. п.л. $29,4^{\circ}$; 3 — 10% желатины, т. п.л. $30,9^{\circ}$

Рис. 5. Кинетика набухания гранул студня (15% казеина + 7% желатины) в дистиллированной воде при 20° :

1 — гранулы студня без оболочки; 2 — с оболочкой, образовавшейся при дублении; 3 — с окрашенной оболочкой

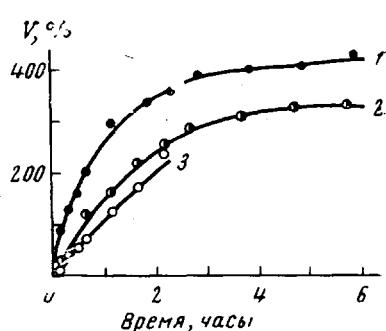


Рис. 5

Прибор представляет собой равноплечие аналитические весы АДВ-200, одна из чашек которых заменена подвешенным на стальной нити пуансоном, уравновешенным в неагруженном состоянии.

Изучаемый образец (гранулу студня) помещают в металлический блок термостата, размещенный внутри футляра на станине весов. Металлический блок имеет специальное сверление и термостатируется с точностью $0,02^{\circ}$ от ультратермостата. Он снабжен боковыми окнами для наблюдения со съемными оптическими стеклами, отверстием сверху для введения пуансона и столиком для установки гранулы, закрепленным в основании блока. Для предотвращения прилипания образца к пуансону в нижнюю часть пуансона запрессовывается тефлоновый диск, который для удобства наблюдения окрашен в черный цвет при работе с неокрашенными студнями, или не окрашен при работе с гранулами черного цвета.

Во избежание высыхания гранулы студня в процессе термостатирования и измерения внутреннее пространство блока термостата насыщают парами воды, для чего в нем располагают смоченную водой полоску замши.

Для исследования гранулу студня помещают в центр столика блока термостата, и для улучшения условий термостатирования и предотвращения высыхания образца закрывают окно для наблюдения оптическим стеклом.

Образец некоторое время термостатируют, после чего снимают часть гирек, уравновешивающих пуансон, и разарретируют весы.

Деформацию гранул определяют с помощью горизонтального микроскопа МГ при 16-кратном увеличении с точностью $\pm 0,025 \text{ м.м.}$ или с помощью катетометра. Для улучшения условий наблюдения на задней стенке футляра весов устанавливают рассеивающий экран и лампу дневного света.

Описанный прибор позволяет изучать деформируемость гранулированных студней, их ползучесть и термомеханические свойства. Ползучесть студней исследована на приборе при нагрузке 1 г и температуре $20 \pm 0,1^{\circ}$. Результаты измерений хорошо воспроизводятся.

Типичная кривая ползучести студня желатины представлена на рис. 6. На рис. 7 приведены кривые ползучести студней 7,5% желатины и 15% казеина, а также гранул этих студней, покрытых оболочками и обработанных раствором FeCl_3 . Каждая кривая (рис. 6, 7) представляет собой сред-

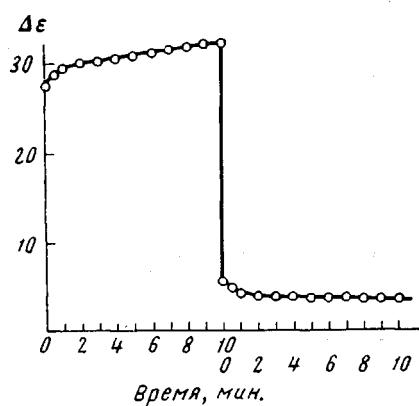


Рис. 6

Рис. 6. Ползучесть студня (15% казеина + 7,5% желатины) при одноосном сжатии (нагрузка 1 г, температура $20 \pm 0,1^\circ$)

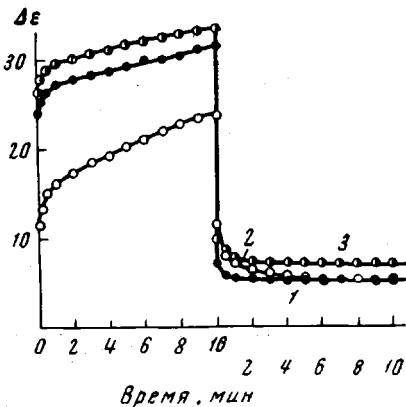


Рис. 7

Рис. 7. Ползучесть студня (15% казеина + 7% желатины) при одноосном сжатии (нагрузка 1 г, температура $20 \pm 0,1^\circ$):

1 — гранулы студня без оболочки; 2 — с окрашенной оболочкой; 3 — с оболочкой, образованной при дублении

ний результат пяти измерений. Уменьшение модуля упругости гранул, покрытых оболочкой, связано с набуханием студня в процессе обработки растворами растительных дубильных веществ. Ионы трехвалентного железа, однако, не только позволяют окрасить оболочки гранул, но и дифундируют в студень, увеличивая модуль упругости гранул. Это хорошо согласуется с известными сведениями о влиянии ионов железа на студни желатины [9].

Таким образом, исследование описанными выше методами разных студней полимеров в форме гранул является удобным для оценки их основных характеристик: температуры плавления, скорости набухания и механических свойств.

Выводы

1. Описан способ приготовления гранулированных студней желатины, студней желатины, содержащих казеин, а также гранул студня, покрытых окрашенными оболочками.

2. Гранулированные студни — удобный объект исследования. Разработаны простые и точные методики определения области температур плавления, скорости набухания и деформируемости студней.

3. Показана эффективность предложенных методов исследования для изучения влияния некоторых факторов на свойства студней желатины.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
19 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, С. В. Рогожин, В. Б. Толстогузов, В. А. Ершова, Авт. свид., В-№ 1783, 1965.
- А. Н. Несмеянов, С. В. Рогожин, Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, В. А. Ершова, Авт. свид., В-№ 17844, 1965.
- Е. Е. Браудо, В. Б. Толстогузов, Г. Л. Слонимский, Высокомолек соед., Б9, 796, 1967.
- В. А. Ершова, В. Б. Толстогузов, Е. Е. Браудо, Н. В. Михеева, Э. С. Бондарева, Труды Моск. ин-та народного хозяйства им. Г. В. Плеханова, 1968, вып. 58, стр. 125.

5. Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **6**, 389, 1961.
 6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
 7. Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, В. Я. Гринберг, Д. Б. Изюмов, В. Б. Толстогузов, Высокомолек. соед., **A11**, 460, 1969.
 8. В. Ф. Алексеев, В. В. Кочкин, Е. Е. Браудо, Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Рыбное хозяйство, 1965, № 7, 70.
 9. J. Bello, H. C. A. Reise, J. R. Vinograd, J. Phys. Chem., **60**, 1299, 1956.
-

TECHNIQUES FOR PREPARATION AND STUDIES OF GRANULATED GELS

V. A. Ershova, V. B. Tolstoguzov, G. L. Slonimskii

Summary

Techniques for preparation of granulated gelatine gels, the ones containing casein and the ones covered with coloured shells have been described. Novel techniques for determination of melting temperature range, rate of swelling and deformation of granulated gels have been developed.