әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті
Органикалық заттар , табиғи қоспалар мен полимерлер
химиясы және технологиясы кафедрасы

«Тағамдық өндірістегі полимерлер» пәні бойынша

12 Дәріс. Полимерлік гельдер, гидрогельдер және тағамдық гидроколлоидтар. Гель түзілу механизмдері және тағам өнеркәсібіндегі қолданылуы

PhD, қауымд.проф. Махаева Данэля Нурлановна

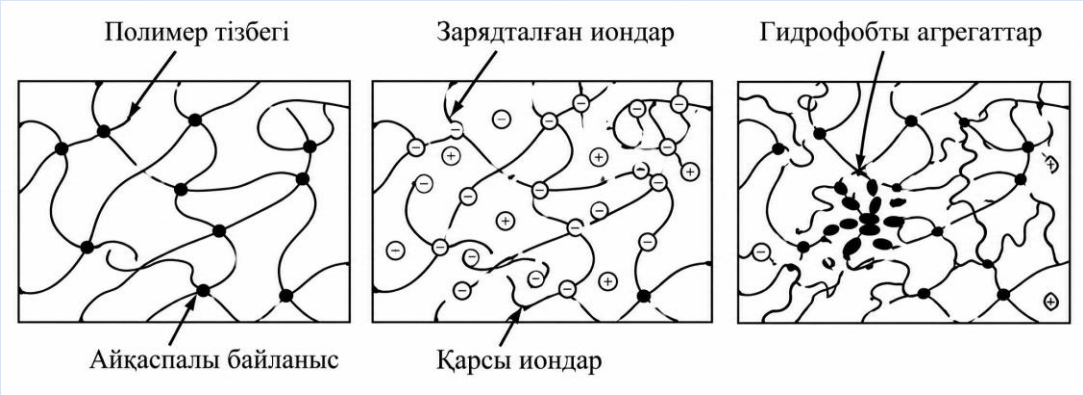
ДӘРІСТІҢ МАҚСАТЫ МЕН МІНДЕТТЕРІ

Мақсаты: полимерлік гельдер мен гидрогельдердің құрылымын, түзілу механизмдерін және тағамдық гидроколлоидтардың технологиялық маңызын түсіндіру.

- Полимерлік гельдер мен гидрогельдердің кеңістіктік торлы құрылымын және негізгі қасиеттерін сипаттау;
- Химиялық және физикалық торлану механизмдерінің айырмашылықтарын түсіндіру;
- Гидрогельдердің ісінуі мен су ұстау қабілетіне әсер ететін факторларды талдау;
- Тағамдық гидроколлоидтарды шығу тегі мен технологиялық қызметіне қарай жіктеу;
- Иондық және термиялық гель түзілу механизмдерін қарастыру;
- Гидроколлоидтардың тағам өнімдерінің құрылымы, текстурасы және тұрақтылығын қалыптастырудағы рөлін түсіндіру.

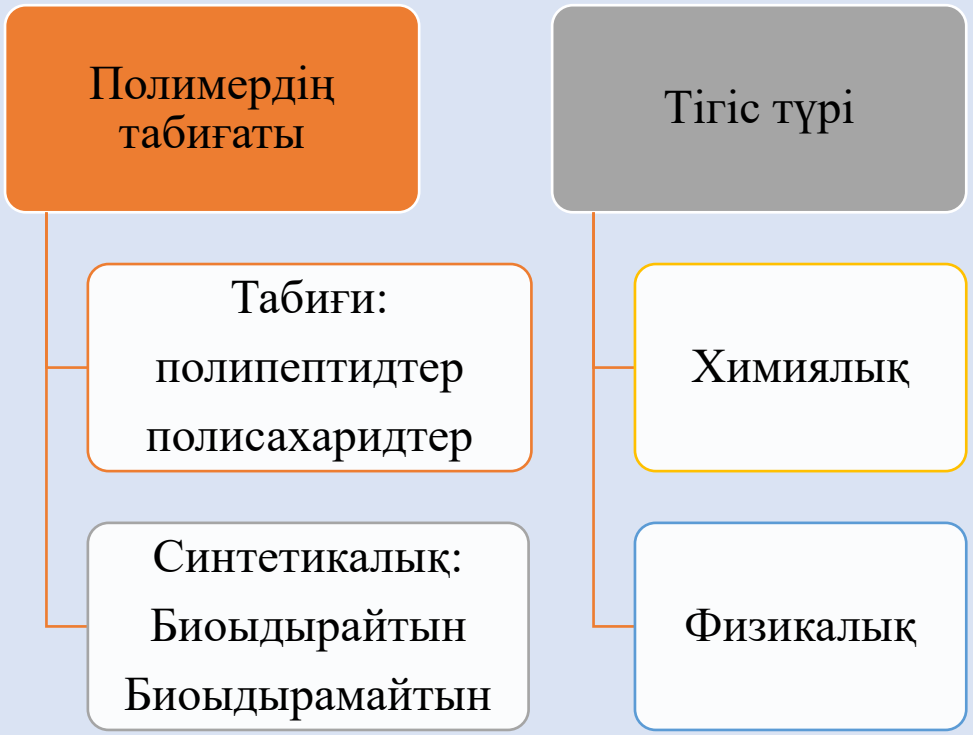
Полимерлі гель

- *Гидрогельдерді* көп мөлшерде суды немесе биологиялық сұйықтықтарды сіңіруге қабілетті гидрофильді полимерлердің үш өлшемді көлденең байланысқан желілері ретінде анықтауға болады.
- Мұндай гидрогельдер судың үлкен мөлшерін сіңіруге және сақтауға қабілетті: 1 г құрғақ полимерге 2 кг-ға дейін су. Осы қасиетіне байланысты оларды молекулалық губкалар деп атайды.



Сурет 1. Полимерлі гельдің үш түрінің құрылымдық сызбасы. Солдан оңға қарай: зарядталмаған тор, полиэлектролиттік тор (онда ионогенді топтардың судағы диссоциациясы нәтижесінде полимер тізбектерінде зарядталған бөліктер және төмен молекулалық массалы қарсыиондар түзіледі) және гидрофобты топтары бар тор, олар суда бір-бірімен ассоциацияланады.

Полимерлі гидрогелдердің жіктелуі



Гидрогельдердің негізін құрайтын полимерлердің шығу тегіне қарай оларды табиғи және синтетикалық деп бөлуге болады.

Табиғи полимерлер негізіндегі материалдардың артықшылығы олардың жоғары биоүйлесімділігі болып табылады. Көп жағдайда олардың ыдырауы организмнің ферменттерінің әсерінен мүмкін. Бұл материалдардың кемшіліктері төмен механикалық беріктік және олардың болуына организмнің иммундық жауап беру мүмкіндігі, сондай-ақ алынған өнімнің сапасының тұрақсыздығы болып табылады.

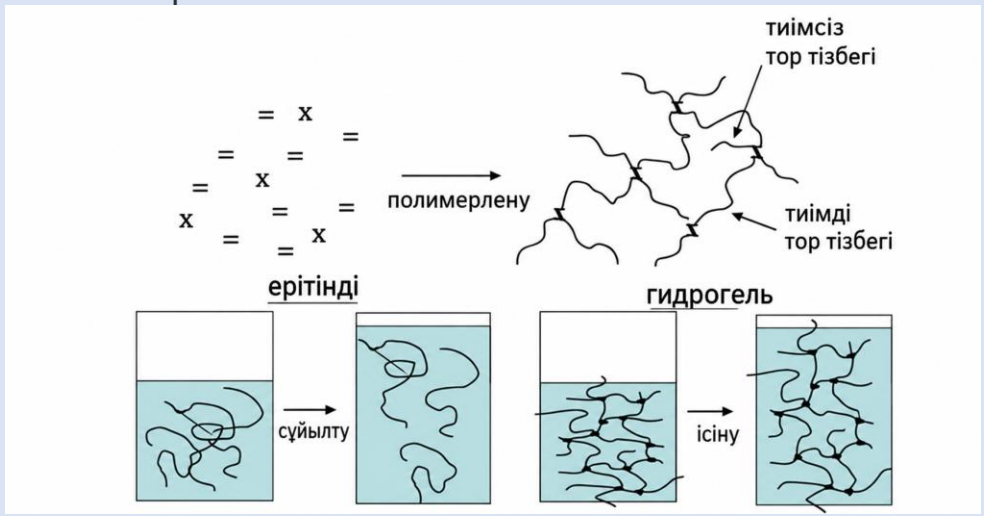
Синтетикалық полимерлер биоыдырайтын және биоыдырамайтын болып екіге бөлінеді.

Гидрогель түріндегі биомедициналық материалдарды жасау кезінде коллаген, альгинат, хитозан, желатин, гиалурон қышқылы, целлюлоза және фиброин, сонымен қатар полилактид пен полиэтиленгликоль сополимерлері жиі қолданылады.

Синтетикалық полимерлердің оң қасиеттеріне табиғи полимерлермен салыстырғанда жоғары механикалық беріктік, сонымен қатар ыдырау жылдамдығын дәлірек реттеу мүмкіндігі жатады. Кемшіліктері - мұндай материалдардың жоғары құны және биологиялық ыдырайтындығы төмен.

Химиялық және физикалық гидрогельдер

- Химиялық гельдер (I типті гельдер) ковалентті айқаспалы макромолекулалар болып табылады. Олардың өзара байланысы қайтымсыз.



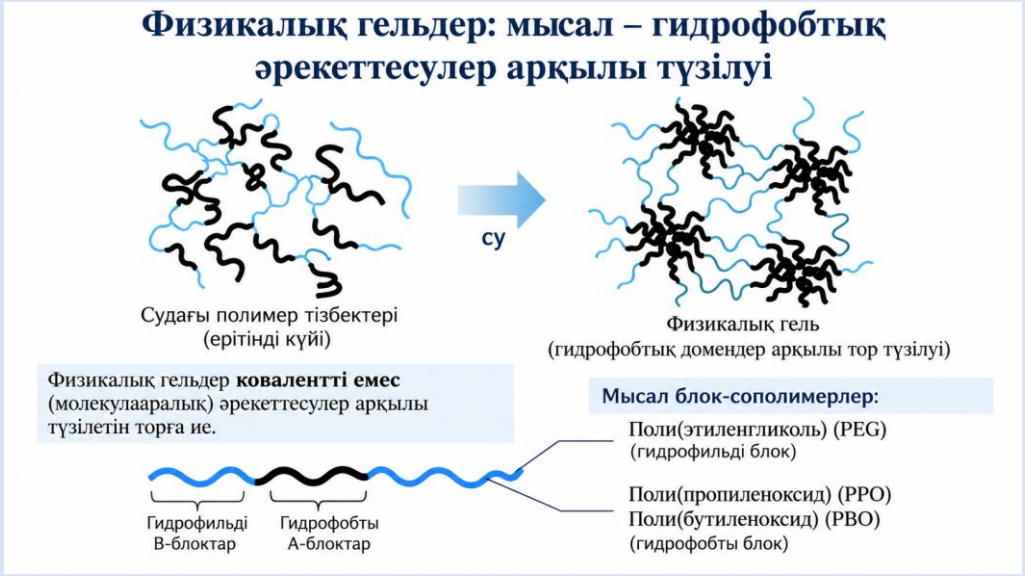
- Физикалық гельдер (II типті гельдер) электростатикалық тартылыс күштері, сутегі байланысы немесе гидрофобты әрекеттесулер сияқты физикалық өзара әрекеттесу арқылы өзара ұқсас макромолекулалар болып табылады. Бұл гельдер қайтымды, яғни қыздыру немесе салқындату кезінде ерітілуі мүмкін.

•Гидрофильді винил мономерлері: гидроксиэтилметакрилат, поли(этиленгликоль)метакрилат, акрил қышқылы, акриламид, N-изопропилакриламид

•Жиі қолданылатын тігуші агенттер: PEGDMA, EGDMA, бисакриламид.

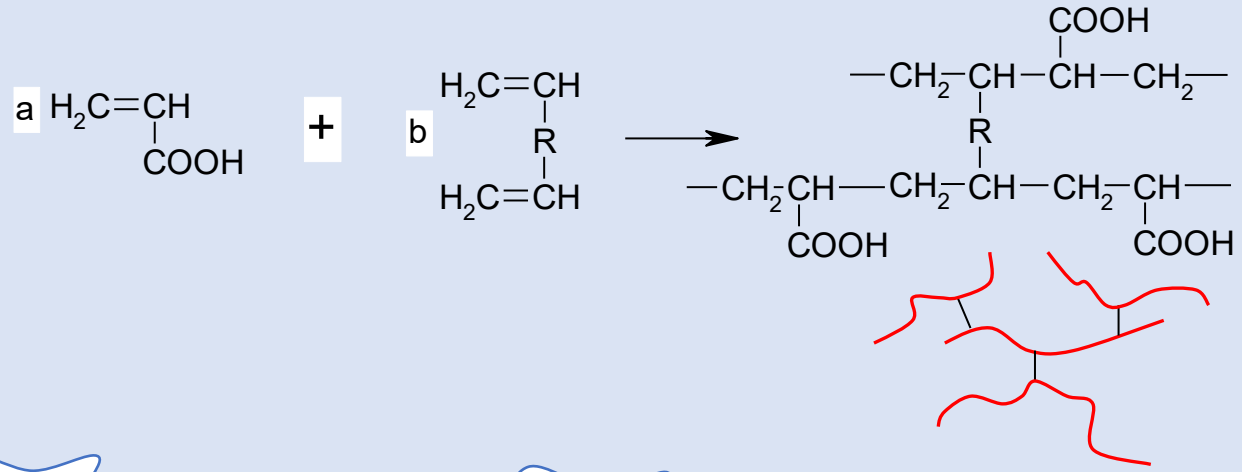
•Гидрогельдер ісінеді, бұл ерітіндідегі бос полимер тізбектерінің сұйылу процесіне ұқсайды. Айырмашылық тізбектер бір-бірімен байланысқан кезде «сұйылту» шегінде болады.(энтропиялық).

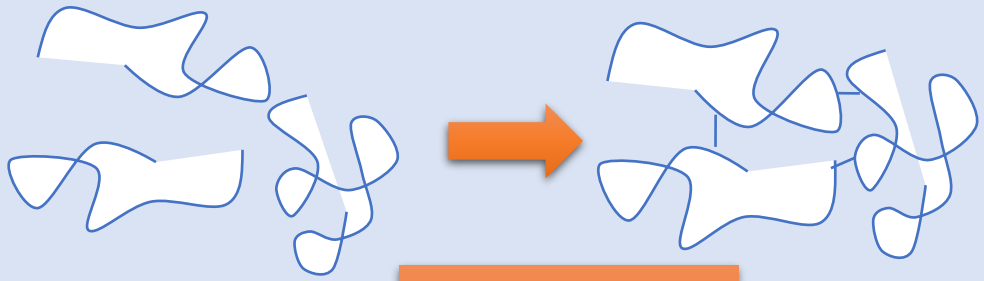
•Поли(2-гидроксиэтилметакрилат) гидрогельдері - алғашқы биомедициналық гидрогельдердің бірі; 1950 жылдардың соңында контакт линзаларына қолданылған.



Химиялық гельдердің синтезі

- Үш өлшемді полимеризация арқылы (гидрофильді мономерлердің айқаспалы байланыс агенттерінің қатысуымен радикалды полимерленуі)
- Макромолекулалардың өзара байланысы (гидрофильді олигомерлерді немесе полимерлерді айқаспалы полимерлерді синтездеудің әдеттегі әдістерімен айқастыру)
- Мономерлерді табиғи полимерлерге (крахмал, целлюлоза және оның күрделі эфирлері, декстран, желатин) егу, желінің түзілуін қамтамасыз ету
- Полимерлердің химиялық реакциялары (айқаспалы және/немесе егілген полиакрилонитрилдің гидролизі)





Айқас байланыстыру

Айқас байланыстыру әдістері

- Айқастыратын агенттер;
- Сәулелену (гамма- немесе жеделдетілген электрондар);
- Ультракүлгін сәулелену;
- Термиялық өңдеу

Үш өлшемді полимеризация арқылы гидрогельдердің синтезінің кезеңдері

мономер, бастамашы (инициатор), кросс-байланыстырушы, (тігуші агент)

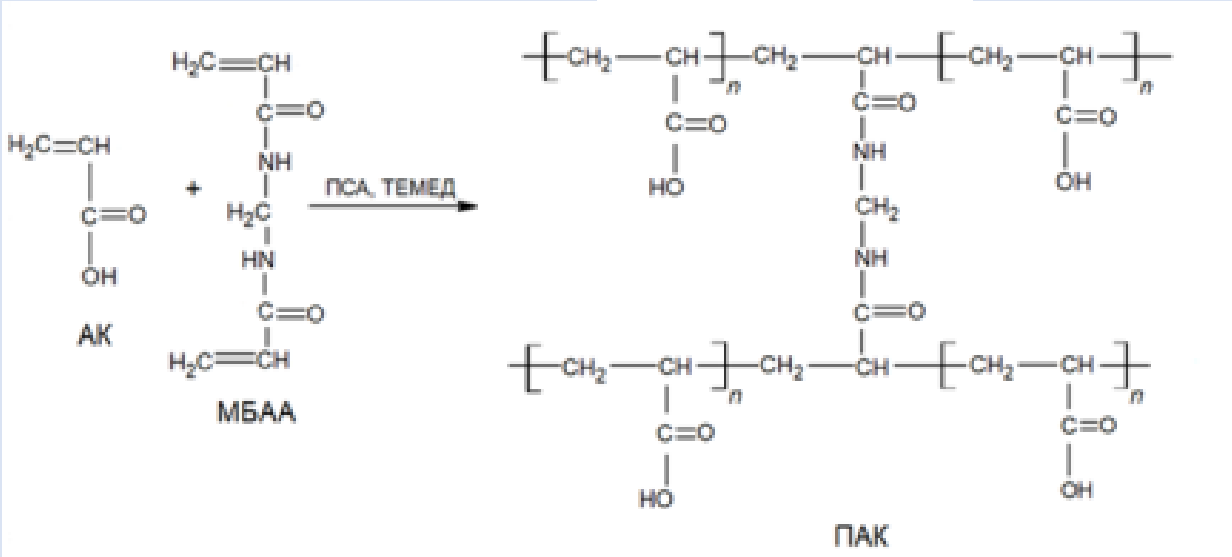
Дегазация (инертті газ – аргон немесе азотпен көпіршіктену)

Полимерлену

Гидрогельдерді реакцияға түспеген мономерлерден тазарту

$C_{мономер} >> C_{айқас\ байланыстырушы}$

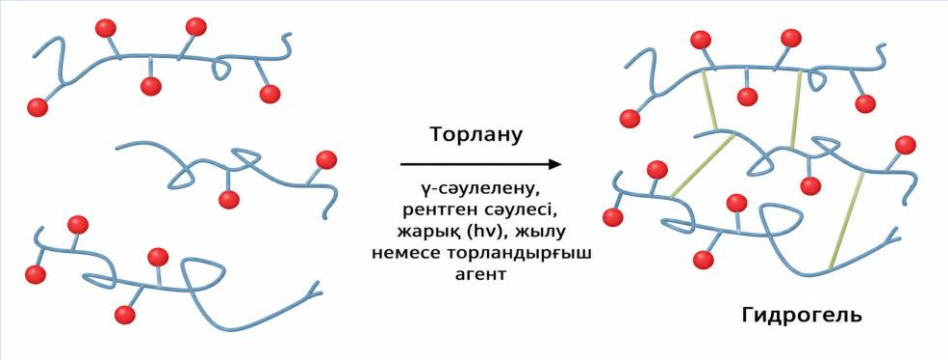
Оттегінің болуы мономер қоспасында инициацияны жиі өшіреді



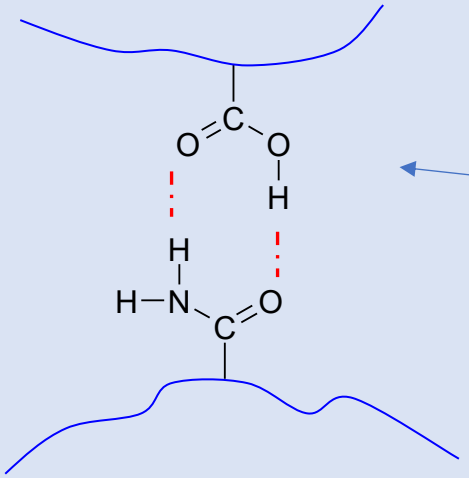
•Мономерлер жиі улы (мысалы, акриламид канцерогенді);
• Реакцияланбаған мономерлер көбінесе сумен экстракцияланады (бұл процесс суды жиі ауыстыруды қажет етеді және 2 аптаға дейін созылады)

Сәулелену кросс-байланыстың артықшылықтары мен кемшіліктері

Артықшылықтары	Кемшіліктері
•Дайын полимерлердің радиациялық кросс-байланысы арқылы дайындалған гидрогельдерді тазартудың қажеті жоқ ;	•Кейбір полимерлер радиация арқылы айқаспайды, өйткені олардың макромолекулалары үзіледі (мысалы: полисахаридтер);
•Гидрогельдер радиациялық өңдеуге байланысты стерильді;	•Белсенді ингредиент радиацияға әсер етуі мүмкін;
•Кросс-байланыстыру және зарарсыздандыру соңғы қаптамада орындалуы мүмкін, нәтижесінде өнім пайдалануға дайын болады	•Радиациялық қондырғылардың жоғары шығындары;
	•Денсаулық және қауіпсіздік мәселелері

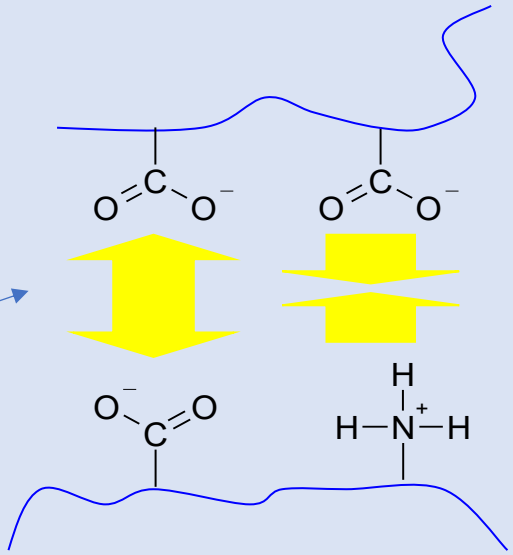


- Физикалық гидрогельдер (II типті гельдер) физикалық өзара әрекеттесу арқылы өзара ұнайтын макромолекулалар болып табылады.
- Қайтымды гельдену : Гель ⇔ Золь

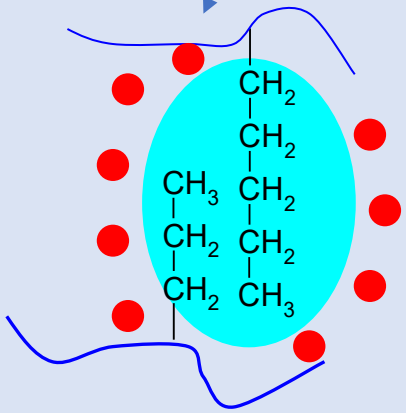


Сутектік байланыс

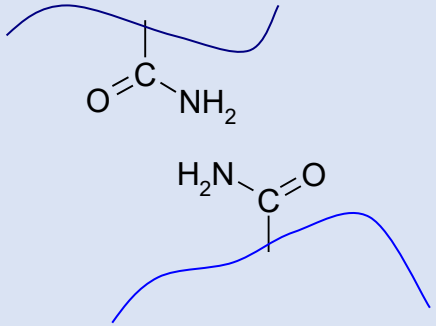
Полимерлі жүйелердегі негізгі әрекеттесулер



Иондық әсерлесулер



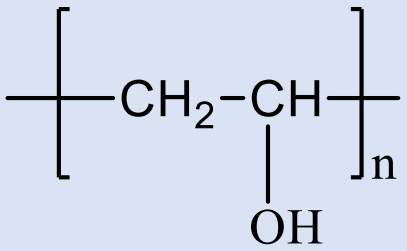
Гидрофобты әрекеттесулер сулы ерітінділерде

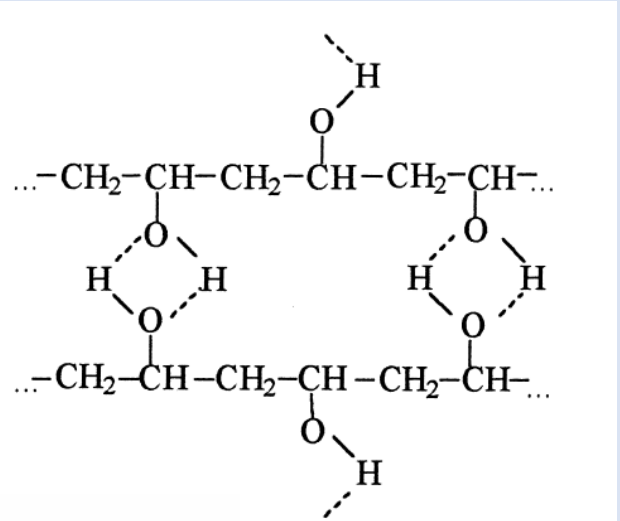


Ван дер Ваальс күштері полярлы емес еріткіштер

Сутектік байланыс/кристалдану арқылы түзілетін гельдер

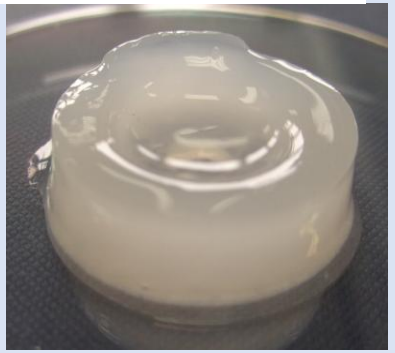
Поли(винил спирті) криогельдері





- Поли(винил спирті) (ПВС) қалыпты температурада суда ерімейді және сулы ерітіндіні қалыптастыру үшін шамамен 80º С дейін қыздыру керек;
- Оның суда ерігіштігінің шектелуінің себебі макромолекулярлық Н-байланыстарын құру қабілеті және соның салдарынан ПВС-нің жартылай кристалдық табиғаты (қызу ПВС-дағы Н-байланыстары мен кристалдық домендерін бұзады және оның суда еруіне көмектеседі), яғни криогельдердің түзілуіне әкеледі.





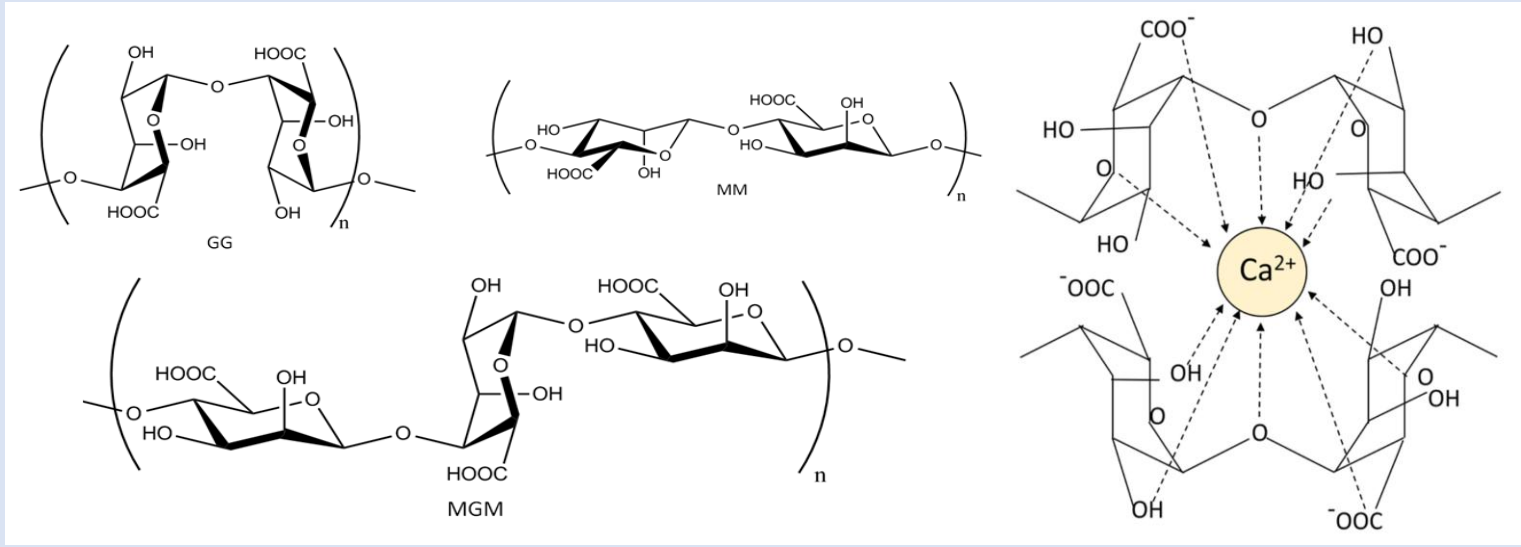
Криогель

Иондық әрекеттесу нәтижесінде түзілетін гельдер

Иондық тартылыс және иондық тебілу: альгинатты гельдер

- Анионды полисахаридтен алынған қоңыр балдырлар;
- -гулурон (G) және α-(L) -маннурон (M) қышқылдарының блоктарынан тұрады.

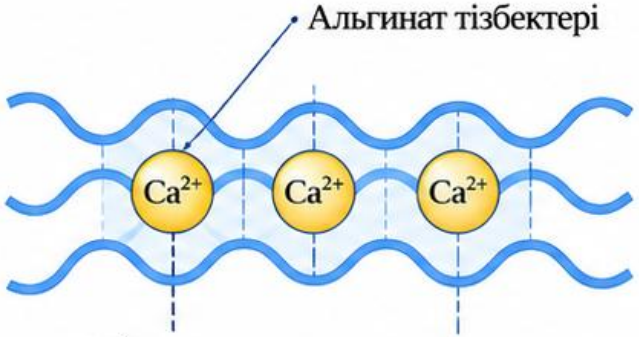
- Натрий және калий альгинаттары суда ериді.
- Екі валентті металл иондарымен (кальций, стронций, мырыш және т.б.) жанасқанда өздігінен физикалық гельдер түзеді.
- Төрт G қалдығы арасындағы «жұмыртқа қорапшасының құрылымы».



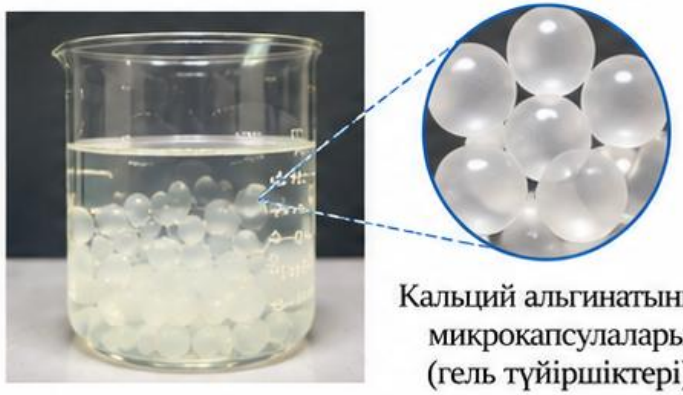
Альгинатты гельдену арқылы инкапсуляция (тағамдық өнеркәсіпте)

- **Натрий альгинаты** — қоңыр балдырлардан алынатын табиғи полисахарид, суда еритін және Ca^{2+} иондарының қатысуымен гель түзе алады.
- Натрий альгинатының сулы ерітіндісі белсенді ингредиенттерді (дәмдік заттар, витаминдер, пробиотиктер, майлар және т.б.) инкапсуляциялау үшін қолданылады.
- Альгинат гелі иондық байланыстар арқылы түзіледі («жұмыртқа қорабы» моделі).

Гельдену механизмі



Альгинат микротүйіршіктері (инкапсуляция)



Кальций альгинатының микрокапсулалары (гель түйіршіктері)

Инкапсуляцияны алу тәсілдері

1 Альгинатты тұз ерітіндісіне енгізу



2 Тұз ерітіндісін альгинат ерітіндісіне енгізу



Тағамдық өнеркәсіптегі қолданылуы

Дәм және хош иістерді инкапсуляциялау
Ұшқыш қосылыстарды қорғау, сақтау және бақыланатын босату.

Витаминдер мен биоактивті заттар
Тотығудан қорғау, өнімнің тағамдық құндылығын сақтау.

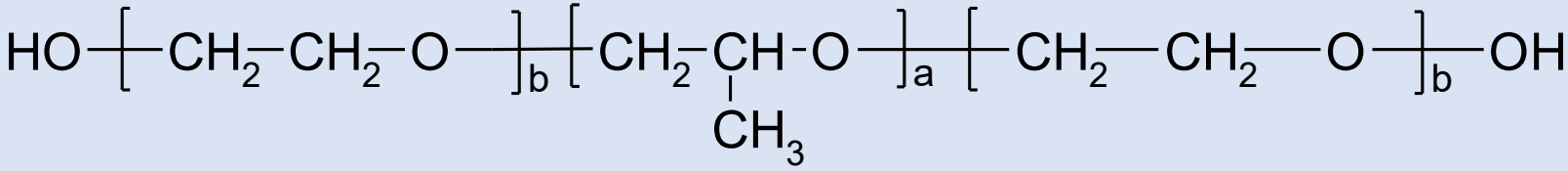
Пробиотиктерді инкапсуляциялау
Тірі микроорганизмдерді асқазан-ішек ортасының қышқылдығы мен ферменттік әсерінен қорғау.

Майлар және липофильді компоненттер
Майларды су негізіндегі жүйелерге енгізу, оксидациядан қорғау және тұрақтылығын арттыру.

Гидрофобты әрекеттесу нәтижесінде түзілетін гельдер

Термиялық индукцияланған гельдену

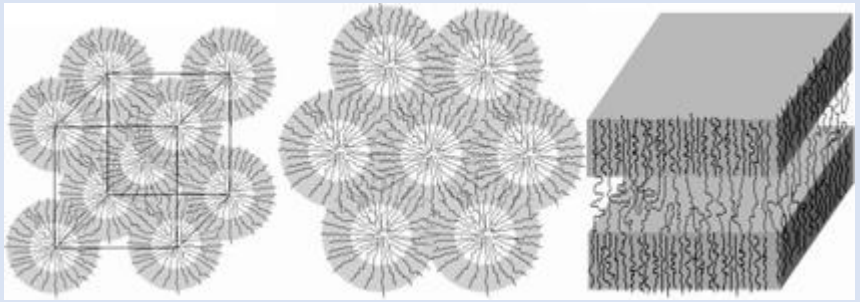
- Төмен критикалық еру температурасы (ТКЕТ) бар полимерлер үшін байқалады



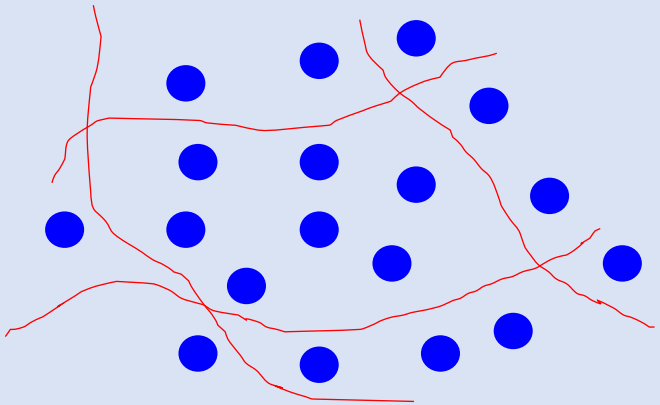
Плурониктер

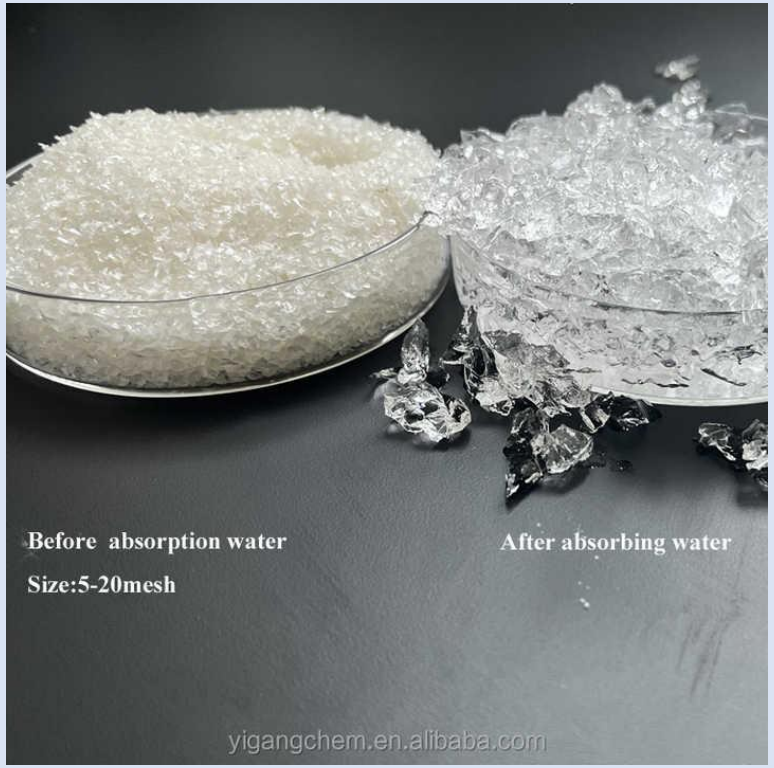
(полиэтиленгликоль мен полипропиленгликольдің блок сополимерлері)

(PEG-PPG-PEG)



Гидрогельдер





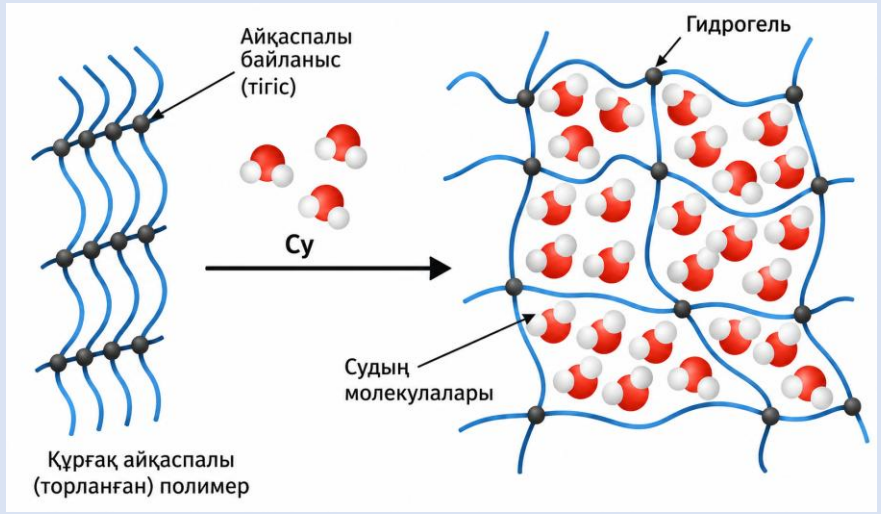
- Жұмсақ, ылғалды және кеуекті материалдар
- Тірі ұлпа тәрізді консистенция
- Биологиялық үйлесімді

Гидрогельдердің сипаттамасы

- Ісіну қабілеті
- Механикалық қасиеттері
- Желі құрылымы
- Кеуектілік

Гидрогельдердің ісінуі

Ісіну дәрежесі (DS) = (м $_{\text{ісінген үлгі}}$ – m $_{\text{құрғақ үлгі}}$)/м $_{\text{құрғақ үлгі}}$





Судағы гидрогель ісінуіне әртүрлі факторлардың әсері

- Полимерлердің химиялық табиғаты

- Гидрофильді топтары көп полимерлер ісіну қабілетін жақсы көрсетеді;
- Полиэлектролитті гидрогельдердің ісіну қабілеті жақсы;

- Желі параметрлері

- Тізбектердің серпімділігі;
- Айқас байланыстыру тығыздығы;
- Айқас байланыстар арасындағы орташа молекулалық салмақ (M_c).

Гидрогельдердің тағам өнеркәсібінде қолданылуы

- • Құрылым және текстура: желе, мармелад, десерттер
- • Қоюландыру және тұрақтандыру: тұздықтар, сусындар, сүт өнімдері
- • Су ұстау және синерезисті азайту: йогурт, ірімшік, мұздатылған өнімдер
- • Эмульсиялар мен көбіктерді тұрақтандыру: балмұздақ, кремдер
- • Майды алмастыру және ауыздағы сезімді реттеу: төмен калориялы өнімдер
- • Инкапсуляция: хош иістер, витаминдер және пробиотиктер

Тағамдық гидроколлоидтар: анықтамасы және қызметтері

Гидроколлоидтар — суда еритін немесе ісініп, жүйенің реологиялық қасиеттерін өзгертетін жоғары молекулалы заттар.

Негізгі технологиялық қызметтері

- Қоюландыру: тұтқырлықты арттыру
- Гель түзу: белгілі пішін мен серпімділік беру
- Тұрақтандыру: фазалардың бөлінуін баяулату
- Су ұстау: ылғал жоғалуын азайту

Шығу тегіне қарай

- Өсімдік текті: пектин, гуар және қараған камедтері
- Балдырлардан: альгинат, агар, каррагинан
- Микробтық: ксантан, геллан
- Жануар текті: желатин

Өнім сапасына әсері

- Текстура және ауыздағы сезім
- Тұтқырлық пен ағу қасиеті
- Гельдің беріктігі және серпімділігі
- Сақтау кезіндегі тұрақтылық
- Құрамдас бөліктердің біркелкі таралуы

Маңызды айырмашылық

Қоюландырғыш міндетті түрде гель түзбейді. Гель түзуші полимер кеңістіктік тор қалыптастырады; оның қасиеті концентрацияға, температураға, pH-қа, қантқа және иондарға тәуелді.

Технологиялық мақсатқа қарай бір гидроколлоид жеке немесе бірнеше гидроколлоид қоспасы түрінде қолданылады.

Желатин: ақуыздық гель түзуші

Коллагеннің ішінара гидролизі арқылы алынатын жануар текті ақуыз; гельденуі көбіне салқындатқанда жүреді.

Гель түзілу механизмі

- Қыздырғанда желатин ерітіндісі түзіледі
- Салқындатқанда тізбектердің бөліктері қайта ассоциацияланып, физикалық тор құрады
- Қыздырғанда гель қайта еруі мүмкін

Қасиеттері

- Мөлдір, серпімді гель түзе алады
- Балқу температурасы салыстырмалы төмен
- Гель беріктігіне концентрация, молекулалық масса және салқындату тарихы әсер етеді
- Жылуға сезімтал

Тағамдағы қолданылуы

- Желе, мармелад және десерттер
- Йогурт пен сүтті десерттердің текстурасы
- Көбіктерді тұрақтандыру (мысалы, кейбір тәтті өнімдер)
- Ет өнімдерінің құрылымы
- Капсула қабықшалары

Технологиялық ескерту

Желатиннің гелі температура көтерілгенде жұмсарып, еруі мүмкін; сондықтан жоғары температурада сақталатын өнімдерге әрдайым қолайлы емес. Өнімді таңдау кезінде тағамдық шектеулерді, шикізат көзін және таңбалау талаптарын ескеру қажет.





Геллан камеді: аз мөлшерде құрылым қалыптастыру

Геллан — микроорганизмдер өндіретін анионды полисахарид; гель түзуі салқындау және катиондардың болуына байланысты.

Гельдену ерекшелігі

- Қыздырғанда ерітінді тізбектері таралады
- Салқындағанда тізбектер қос шиыршықты құрылымдарға ауысады
- K^+, Na^+, Ca^{2+} сияқты катиондар тордың түзілуіне ықпал етеді
- Қасиеті иондық құрамға тәуелді

Гельдің сипаты

- Төмен концентрацияда да гель түзе алады
- Қатты әрі сынғыш немесе жұмсақ гель алуға болады — құрамға байланысты
- Суспензиядағы бөлшектерді ұстап тұруға көмектеседі
- Жылулық өңдеу режимі маңызды

Тағамдық қолданылуы

- Өсімдік негізіндегі желе және десерттер
- Сусындардағы бөлшектерді суспензиялау
- Тұздықтар мен толтырмалар
- Қант мөлшері төмен өнімдердің құрылымы
- Молекулалық гастрономиядағы гельдер

Практикалық ой

Гелланның төмен концентрацияда тиімді болуы рецептураны жобалауға мүмкіндік береді. Дегенмен, қажетті құрылым алу үшін геллан түрін, тұз концентрациясын, pH пен қыздыру-салқындату режимін бірге оңтайландыру керек.

Камедтер мен басқа гидроколлоидтар: салыстыру

Әртүрлі гидроколлоидтардың қызметі бірдей емес: кейбірі негізінен қоюландырады, ал кейбірі гель түзеді.

Ксантан камеді

Микробтық полисахарид. Суық және ыстық жүйелерде тұтқырлық береді; тұздықтарда, сусындарда және таңғыш-соус түрлерінде қолданылады.

Гуар камеді

Өсімдік тұқымынан алынады. Суды байланыстырып, тұтқырлықты арттырады; балмұздақта, нан-тоқаш және сүт өнімдерінде қолданылады.

Қараған камеді (LBG)

Тұқым эндоспермінен алынатын галактоманнан. Балмұздақ пен сүт десерттерінде мұз кристалдарын және сарысу бөлінуін азайтуға көмектеседі.

Каррагинан

Қызыл балдырлардан алынады. Сүт ақуыздарымен әрекеттесіп, суспензияны тұрақтандырады; сүтті десерттер мен кейбір ет өнімдерінде қолданылады.

Пектин

Өсімдік жасуша қабырғаларынан алынатын полисахарид. Қант пен pH жағдайына қарай тосап, джем және жеміс негізіндегі гельдер түзеді.

Агар және альгинат

Агар қызыл балдырлардан алынатын гель түзуші; альгинат Ca^{2+} қатысында гельденеді. Желе, десерт және инкапсуляцияда қолданылады.

Есте сақтаңыз

Ксантан мен гуар көбіне қоюландыруға; пектин, агар, альгинат және геллан — гель түзуге; каррагинан мен қараған камеді — белгілі жүйелерде текстураны және тұрақтылықты реттеуге жиі пайдаланылады. Нақты әсері рецептура мен өңдеу жағдайларына тәуелді.

Тағамдық гельдердің түзілу механизмдері және реттелетін факторлар

Гель — сұйық фазаны ұстап тұратын үшөлшемді полимерлік тор; тордың табиғаты гидроколлоид түріне байланысты.

Салқындату арқылы

Желатин және агар тәрізді жүйелерде тізбектердің ассоциациясы күшейіп, тор түзіледі. Температура өзгергенде гельдің қаттылығы немесе балқуы өзгеруі мүмкін.

Иондар арқылы

Альгинатта Ca^{2+} иондары тізбектерді байланыстырады; гелланда да катиондар гель құрылымын нығайта алады. Ион концентрациясы гельдің беріктігіне ықпал етеді.

Қант пен pH арқылы

Пектиннің кейбір түрлері қант мөлшері мен қышқылдыққа сезімтал. pH ақуыздардың және полисахаридтердің зарядын өзгертіп, өзара әрекеттесуге әсер етуі мүмкін.

Микрогель/гель қасиетіне әсер ететін факторлар

- Полимер концентрациясы және молекулалық сипаттамалары
- Иондардың түрі мен концентрациясы
- Температура және өңдеу уақыты
- pH, қант, тұз және басқа ингредиенттер
- Араластыру, тамшы өлшемі және гельдену жылдамдығы

Технологиялық мақсат

Қажетті өнім үшін тек гельдің түзілуі емес, оның қаттылығы, серпімділігі, су бөлуі (синерезис), ауыздағы сезімі және сақтау кезіндегі тұрақтылығы бағаланады. Бірнеше гидроколлоидты біріктіру кейде синергиялық әсер береді.

Гидроколлоидтарды тағам өнімдерінде таңдау

Таңдау өнімнің құрылымына, өңдеу температурасына, pH-ына, тұз/қант мөлшеріне және таңбалану талаптарына негізделеді.

Өнім тобы	Қажетті функция	Қолданылуы мүмкін
Желе, джем, жеміс толтырмасы	Гель түзу, пішінді сақтау	Пектин, агар, желатин
Сусын, тұздық, салат соусы	Қоюландыру, суспензияны тұрақтандыру	Ксантан, гуар
Балмұздақ, сүт десерті	Мұз кристалдарын және сарысу бөлінуін азайту	Гуар, қараған камеді, каррагинан
Өсімдік негізіндегі гель/десерт	Гель түзу, текстура беру	Геллан, агар, каррагинан
Микрокапсула/сфера	Ингредиентті қоршау, бақыланатын босату	Альгинат + Ca^{2+}; кейбір ақуыздық жүйелер

Қорытынды

Гидроколлоидты таңдау — «бір өнімге бір полимер» қағидасы емес: қажетті текстураны, тұрақтылықты және өңдеу шарттарын бірге ескеретін рецептуралық шешім.

ҚОРЫТЫНДЫ

Полимерлік гельдердің қасиеттері олардың кеңістіктік торының құрылымына және полимер–еріткіш–ион әрекеттесулеріне тәуелді.

- Гельдер сұйық фазаны үшөлшемді полимерлік тор ішінде ұстайды; тор химиялық немесе физикалық байланыстар арқылы қалыптасады.
- Ісіну мен су ұстау қабілеті полимердің химиялық табиғатына, гидрофильді топтарына, торлану тығыздығына, pH, ион құрамына және температураға байланысты.
- Тағамдық гидроколлоидтар қоюландыру, гель түзу, тұрақтандыру және суды байланыстыру қызметтерін атқарады.
- Альгинаттар мен гелланда иондық әсерлесулер, ал желатинде салқындау кезіндегі тізбектердің ассоциациясы гель түзілуіне ықпал етеді.
- Гидроколлоидты таңдау өнімнің қажетті текстурасына, өңдеу температурасына, pH-на, тұз бен қант мөлшеріне және сақтау тұрақтылығына негізделуі тиіс.

Негізгі қағида: гидроколлоидтың түрі мен өңдеу жағдайларын бірге оңтайландыру қажет.