

**Хатко З.Н., Титов С.А., Саранов И.А., Корышева Н.Н.,
Ашинова А.А., Колодина Е.М.**

**ВЛИЯНИЕ ГИДРАТАЦИИ ПЕКТИНОВ НА ВНУТРЕННЕЕ
ТРЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Хатко Зурет Нурбиевна, доктор технических наук, доцент, заведующая кафедрой
технологии пищевых продуктов и организации питания

ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
Россия

Тел.: 8 (988) 477 12 19

E-mail: znkhatko@mail.ru

Титов Сергей Александрович, доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Воронеж, Россия

Тел.: 8 (952) 543 60 87

E-mail: 125titov@mail.ru

Саранов Игорь Александрович, кандидат технических наук, инженер отдела
интеллектуальной собственности

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Россия

Тел.: 8 (900) 300 71 57

E-mail: mr.saranov@mail.ru

Корышева Надежда Николаевна, аспирант кафедры машин и аппаратов пищевых
производств

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,
Россия

Тел.: 8 (920) 222 22 84

E-mail: korysheva.nadya@mail.ru

Ашинова Анжелика Александровна, младший научный сотрудник кафедры
технологии пищевых продуктов и организации питания

ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
Россия

Тел.: 8 (960) 436 66 36

E-mail: divaa2012@yandex.ru

Колодина Екатерина Михайловна, аспирант кафедры технологии пищевых продуктов и
организации питания

ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет»,
Россия

Тел.: 8(961) 596 04 35

E-mail: goodwill_katya@mail.ru

В настоящей работе проводилось изучение влияния гидратации на вязкость и внутреннее трение растворов пектинов. Измерение динамической вязкости реализовали на ротационном вискозиметре, внутреннего трения – на крутильном маятнике с малой амплитудой колебаний. Гидратация изучалась методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлено, что внутреннее трение в пектиновых растворах и их динамическая вязкость зависят от вида пектиновых веществ и их комбинаций. Полученные данные объясняются на основе представлений о движении молекулы пектина, осуществляющемся в виде последовательного перемещения по совокупности потенциальных ям, образованных соседними гидратированными молекулами. Кроме того, показано, что внутреннее трение в суспензиях цитрусовых пищевых волокон в диапазоне концентраций 1,2-2 % определяется в основном, диссипативными процессами в дисперсионной среде, представляющей собой раствор пектина. Представленные сведения о вязкости, и внутреннем трении растворов различных видов и комбинаций пектинов и их связи с гидратацией дают возможность регулирования реологических свойств пищевых систем с добавками пектиновых веществ.

Ключевые слова: пектин, яблоки, апельсины, выжимки, структурообразование, вязкость, течение, напряжение сдвига.

Для цитирования: Хатко З.Н., Титов С.А., Саранов И.А., Корышева Н.Н., Ашинова А.А., Колодина Е.М. Влияние гидратации пектинов на внутреннее трение и вязкость их водных растворов// Новые технологии. 2019. Вып. 3(49). С. 113-124. DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10310.

Khatko Z.N., Titov S.A., Saranov I.A., Korysheva N.N., Ashinova A.A., Kolodina E.M.

INFLUENCE OF PECTIN HYDRATION ON INTERNAL FRICTION AND VISCOSITY OF THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

Khatko Zuret Nurbievna, Doctor of Technical Sciences, an associate professor, head of the Department of Food Technology and Catering

FSBEI HE “Maikop State Technological University”, Russia

Tel.: 8 (988) 477 12 19

E-mail: znkhatko@mail.ru

Titov Sergey Alexandrovich, Doctor of Technical Sciences, an associate professor, professor of the Department of Physics, Heat Engineering and Heat Power Engineering

FSBEI HE “Voronezh State University of Engineering Technologies”, Voronezh, Russia

Tel.: 8 (952) 543 60 87

E-mail: 125titov@mail.ru

Saranov Igor Alexandrovich, Candidate of Technical Sciences, an engineer of the Intellectual Property Department

FSBEI HE “Voronezh State University of Engineering Technologies”, Russia

Tel.: 8 (900) 300 71 57

E-mail: mr.saranov@mail.ru

Korysheva Nadezhda Nikolaevna, a post graduate student of the Department of Machines and Apparatus for Food production

FSBEI HE “Voronezh State University of Engineering Technologies”, Russia

Tel.: 8 (920) 222 22 84

E-mail: korysheva.nadya@mail.ru

Ashinova Anzhelika Alexandrovna, a junior researcher, Department of Food Technology and Catering

FSBEI HE “Maikop State Technological University”, Russia

Tel.: 8 (960) 436 66 36

E-mail: divaa2012@yandex.ru

Kolodina Ekaterina Mikhailovna, a postgraduate student of the Department of Food Technology and Catering

FSBEI HE “Maikop State Technological University”, Russia

Tel.: 8 (961) 596 04 35

E-mail: goodwill_katya@mail.ru

In the work the effect of hydration on the viscosity and internal friction of pectin solutions has been studied. The dynamic viscosity has been measured on a rotational viscometer, and internal friction on a torsion pendulum with a small vibration amplitude. Hydration has been studied using [thermogravimetric](#) method and differential scanning calorimetry. It has been revealed that internal friction in pectin solutions and their dynamic viscosity depend on the type of pectin substances and their combinations. The data obtained are explained on the basis of ideas about the movement of the pectin molecule, which is carried out in the form of sequential movement along the totality of potential wells formed by neighboring hydrated molecules. In addition, it has been shown that internal friction in suspensions of citrus dietary fiber in the concentration range of 1.2-2 % is determined mainly by dissipative processes in a dispersion medium, which is a solution of pectin. The presented data on the viscosity and internal friction of solutions of various types and combinations of pectins and their relationship with hydration make it possible to control rheological properties of food systems with the addition of pectin substances.

Keywords: *pectin, apples, oranges, squeezes, structure formation, viscosity, flow, shear stress.*

For citation: Khatko Z.N., Titov S.A., Saranov I.A., Korysheva N.N., Ashinova A.A., Kolodina E.M. Influence of pectin hydration on internal friction and viscosity of their aqueous solutions // *Novye tehnologii (Majkop)*. 2019. Iss. 3(49). P. 113-124. (In Russ., English abstract). DOI: 10.24411/2072-0920-2019-10310.

Пектиновые вещества часто применяют как структурообразующие компоненты в йогуртах, желе, напитках и других пищевых продуктах. Для этой же цели иногда применяют пищевые волокна. Во всех этих случаях необходимо контролировать и

регулировать свойства систем, которые определяются структурно-механическими характеристиками пектинов или пищевых волокон. Известно, что пектины могут быть получены из различных источников – например, из яблочных отжимок [1], кожуры цитрусовых [2], жома сахарной свеклы [3], корзинок подсолнечника и т.д. Во всех этих случаях состав пектинов будет различаться, естественно различными могут оказаться и реологические свойства. Однако, реология пектинов зависит не только от их происхождения, но и от других факторов, таких как концентрация, температура, присутствие электролитов. Немаловажным фактором, влияющим на структурно-механические свойства пектинов и пищевых волокон, является гидратация их молекул. Для изучения гидратации, как правило, в первую очередь применяют метод определения изотерм сорбции [4], однако это метод может дать ценные сведения о гидратации при достаточно высоких концентрациях пектиновых веществ, когда основная доля влаги находится в полимолекулярных слоях, либо мезопорах. Если же в измеряемой системе имеется свободная влага, например в растворах или гелях, при ее удалении активность воды будет практически равна 1. В широком диапазоне концентраций изотермы сорбции и десорбции оказываются в этом случае малоинформативными. В [5] показано что, сопоставляя внутреннее трение пищевых систем и их вязкость, можно сделать определенные выводы о гидратации. Соответственно, возможна и постановка обратной задачи – каким образом гидратация влияет на вязкость и внутреннее трение?

В настоящей статье рассматривается вопрос о влиянии гидратации на некоторые структурно-механические свойства растворов пектинов и пищевых волокон.

Внутреннее трение в материалах, как правило, изучают, создавая в исследуемом теле некий колебательный процесс. Колебания, искусственно созданные в теле, с течением времени затухают, упругая энергия колебания рассеивается в тепловую энергию. Основой установки, применяемой нами для определения внутреннего трения, является крутильный маятник, с которым состыкован цилиндр, погружаемый в исследуемую среду. На маятнике укреплено зеркало. Световой луч, испускаемый полупроводниковым лазером, отражается от зеркала и попадает на систему фотоприемников, сигналы от которых через блок сопряжения передаются на персональный компьютер. Внутреннее трение в исследуемой среде является основной причиной затухания колебаний маятника. При колебаниях зеркала световой луч, отраженный от него, последовательно проходит через фотоприемники. В моменты прохождения луча через них блок сопряжения вырабатывает импульсы, поступающие на компьютер через параллельный порт. Программа ввода и обработки данных вычисляет декремент затухания колебательной системы.

Для определения теплоты испарения и степени удаления влаги были применены методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) [10], реализуемые на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3.

На втором этапе исследования проводилось измерение динамической вязкости с применением принципов ротационной вискозиметрии [11].

Значения внутреннего трения в пектиновых растворах представлены на рисунке 1.

Самое большое внутреннее трение у яблочного и цитрусового пектинов. Свекловичный пектин имеет более низкое значение внутреннего трения. Однако смесь яблочного и цитрусового пектинов имеет более низкий показатель внутреннего трения, чем каждый из пектинов в отдельности.

Данные рис 2 показывают, что внутреннее трение в растворах пектинов ЯЦ (0,119 мПа*с) и ЯС (0,125) отличается от Я (0,18), Ц (0,178), С (0,137), т.е. вязкость в комбинациях уменьшается по сравнению с Я, Ц. Для раствора С в комбинациях ЯС вязкость уменьшается, а ЦС – увеличивается, т.е. добавление Ц увеличивает вязкость ЦС, Я – уменьшает вязкость ЯС.

На втором этапе исследования проводилось измерение динамической вязкости с применением принципов ротационной вискозиметрии.

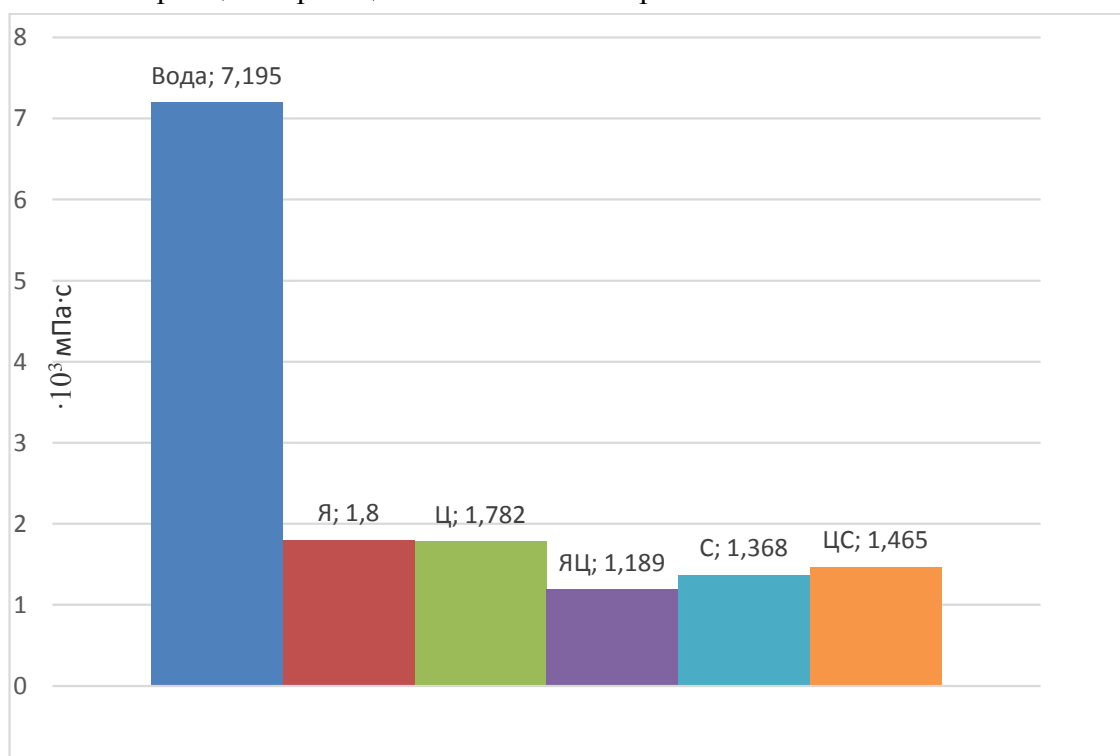


Рис. 1. Внутреннее трение в пектиновых растворах (1%)

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

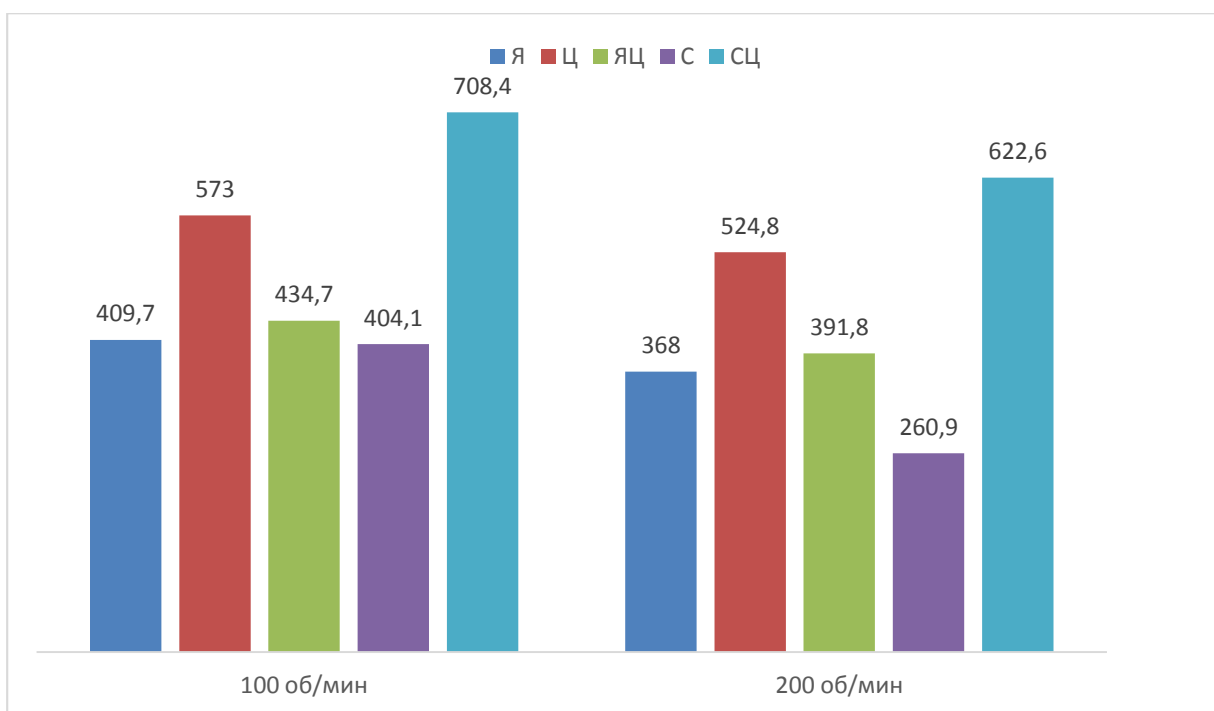


Рис. 2. Динамическая вязкость пектиновых растворов (4%)

Данные рис. 2 показывают, что вязкость растворов в комбинациях пектинов ЯЦ (420сПз) отличаются от Я (368). Причем в комбинации ЯЦ вязкость увеличивается, в комбинации, т.е. добавление Ц увеличивает вязкость, а С – уменьшает.

Вязкость растворов в комбинациях пектинов ЦС (622,6) отличается от С (260,9). Причем в комбинации СЦ вязкость увеличивается, т.е. добавление Ц увеличивает вязкость СЦ.

В комбинации ЦЯ вязкость уменьшается, у ЦС – увеличивается. Следовательно, добавление Я уменьшает вязкость, С – увеличивает.

Наблюдаемые различия поведения внутреннего трения и вязкости пектиновых растворов при различных их комбинациях, по-видимому, связаны с тем, что при изменении вязкости на ротационном вискозиметре структура раствора разрушается, а при определении внутреннего трения на крутильном маятнике с малой амплитудой колебаний деструктивных процессов не происходит. В пользу последнего утверждения говорит высокая воспроизводимость измерения внутреннего трения на одних и тех же растворах. Практический вывод из полученных закономерностей следующий – в тех случаях, когда требуется информация о диссипативных процессах в пектиновых структурах при малых скоростях движения и сдвиговых нагрузках, следует опираться на данные по внутреннему трению, в противном случае – на приведенные сведения по их вязкости.

С целью объяснения полученных данных о реологических свойствах пектиновых растворов была исследована гидратация пектинов.

Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия в данном случае проводились в следующем режиме: нагрев образца в определенном диапазоне температур в атмосфере с нулевой влажностью и определение потери влаги, испаряющейся из образца, а также количества теплоты, расходуемого на испарение. По данным, полученным этими методами (рис. 3), раствор цитрусового пектина теряет больше влаги (54,5 %) по сравнению с

яблочным (47,5 %). Кроме того, на испарение затрачивается больше теплоты (2775 мВт/м³ против 2599 мВт/м³). Так как испаряется в основном свободная влага, можно утверждать, что в гидратных оболочках яблочного пектина связывается больше воды по сравнению с цитрусовым.

В процессе измерения вязкости ротационным вискозиметром соседние слои молекул пектина совершают относительные перемещения. Если рассматривать перемещение одной молекулы относительно молекул соседнего слоя, то можно считать, что она попадает в потенциальную яму, связываясь с одной из этих молекул, затем в результате тепловых колебаний покидает ее и связывается с соседней молекулой и т.д.

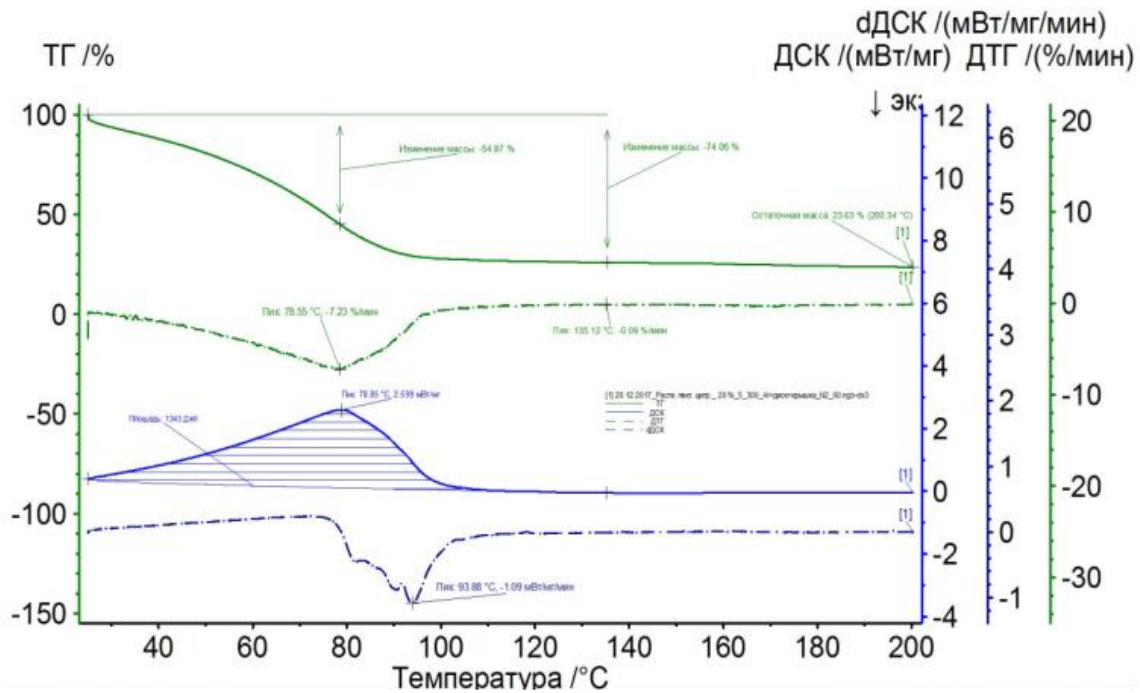


Рис. 3. Термограмма раствора цитрусового пектина

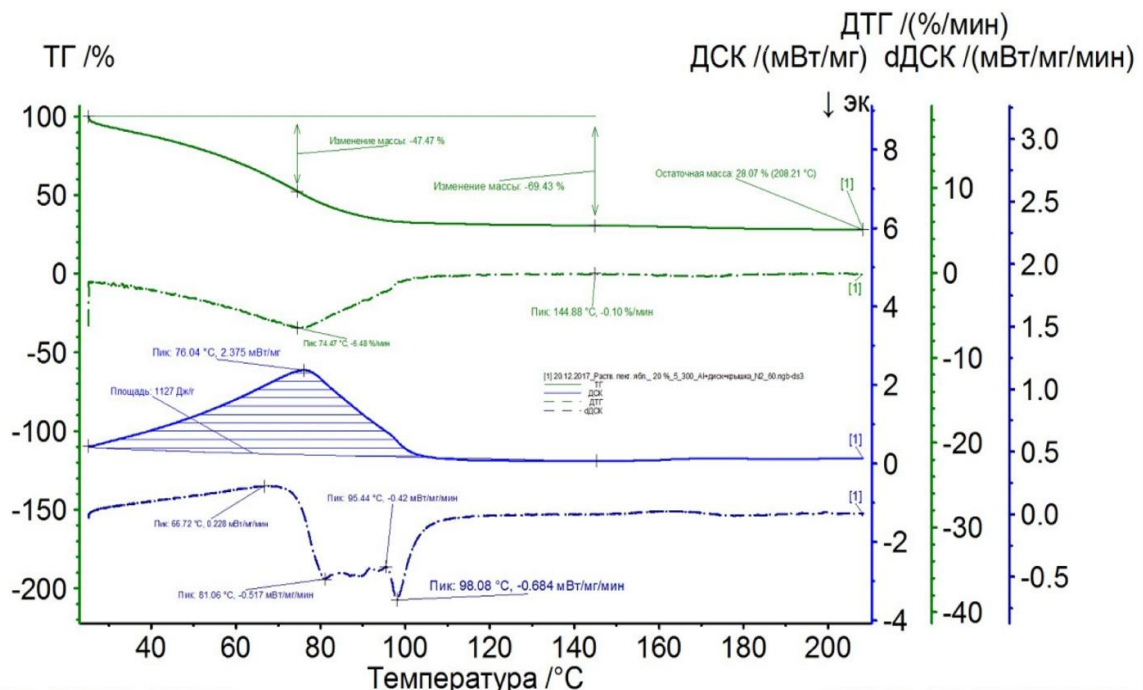


Рис. 4. Термограмма раствора яблочного пектина

Поскольку молекулы пектина в растворе окружены гидратной оболочкой, их взаимодействие происходит благодаря водородным связям между молекулами воды в гидратных оболочках. Яблочный пектин по данным дифференциальной сканирующей калориметрии связывает больше воды, чем цитрусовый, следовательно, его молекулы окружены мощной гидратной оболочкой, состоящей из нескольких слоев.

По данным ЯМР [6], молекулы воды во втором гидратном слое более подвижны, по сравнению с первым слоем. Поэтому при столкновении молекул яблочного пектина между ними имеется подвижная прослойка таких молекул, образно говоря «смазка», которая препятствует их сильному сцеплению. Соответственно, вязкость растворов яблочного пектина оказывается пониженной.

При исследовании внутреннего трения сетка геля повреждается гораздо меньше, чем при измерении вязкости, т.е. имеют место только локальные разрушения связей между пектиновыми молекулами. В этом процессе наряду со связанной, по-видимому, в большей степени участвует и свободная вода, поэтому гидратация пектинов в этом случае уже не оказывает существенного влияния на структурно-механические свойства и коэффициент внутреннего трения в растворах яблочного и цитрусового пектинов оказывается практически одинаковым.

Сильно гидратированные молекулы яблочного пектина, встраиваясь в сетку геля цитрусового пектина облегчают разрушение этой сетки при измерениях вязкости и внутреннего трения, поэтому соответствующие коэффициенты для

смеси цитрусового и яблочного пектинов оказываются пониженными по сравнению с цитрусовыми.

Насколько известно [9] пищевые волокна содержат нерастворимые (целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин) и растворимые (пектин) вещества. Суспензии пищевых волокон также используются в пищевой индустрии в качестве загустителей [8], кроме отличных функционально-технологических качеств, обладающих еще и положительными свойствами в плане воздействия на желудочно-кишечный тракт человека.

Поэтому важно понять, чем определяются реологические свойства суспензий пищевых волокон.

Для этого готовили растворы цитрусового пектина и суспензии цитрусовых пищевых волокон концентрацией в диапазоне от 0,5 до 2 % и фиксировали результаты измерений коэффициента затухания колебаний в зависимости от концентрации (рис. 5 и 6). В диапазоне концентраций 1,2-2 % эти зависимости носят одинаковый – линейный характер, что дает возможность сделать следующий вывод. Трение в ряде пектинсодержащих суспензий, таких как цитрусовые пищевые волокна, в определенном диапазоне концентраций зависит от внутреннего трения в самой дисперсионной среде, т.е. определяется частичным разрушением сетки пектинового геля, окружающего частицы нерастворимой фракции волокон.

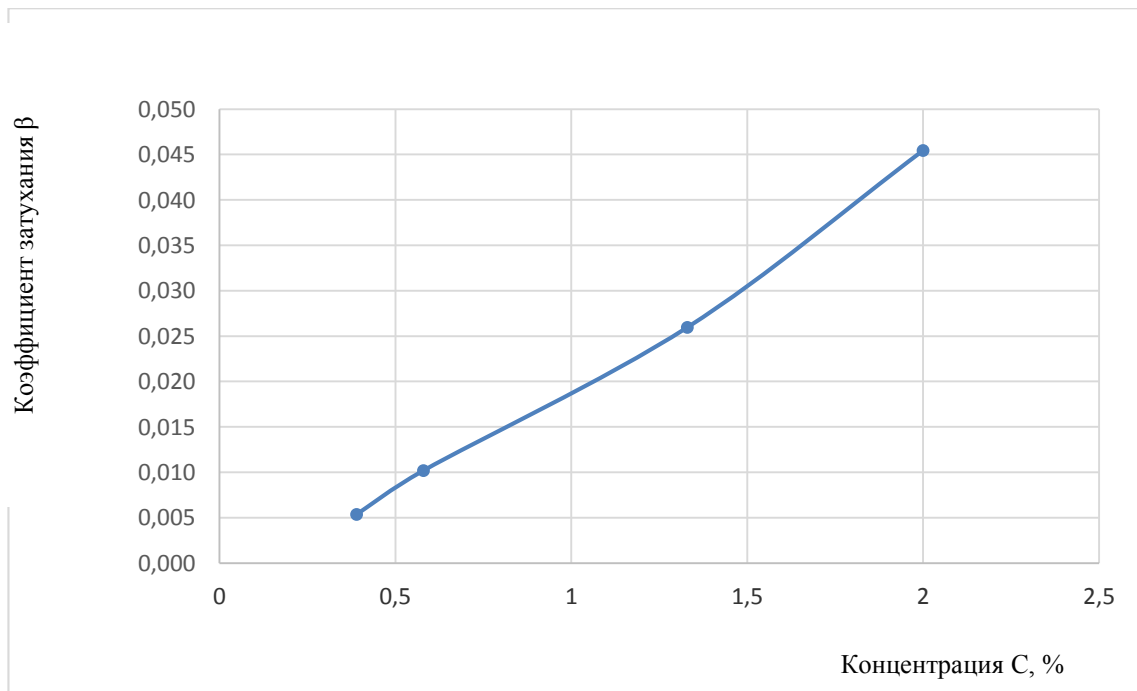


Рис. 5.

График зависимости коэффициента затухания от концентрации пищевых волокон

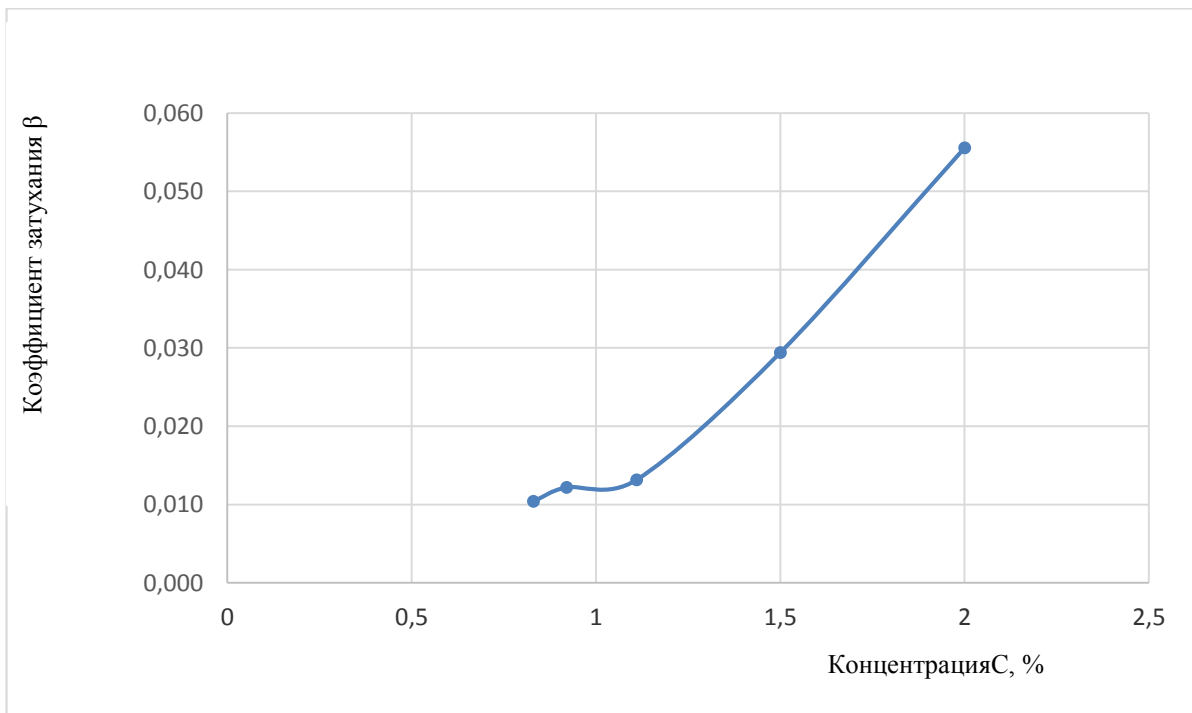


Рис. 6. *График зависимости коэффициента затухания от концентрации пектина*

Таким образом, гидратация пектинов оказывает существенное влияние на реологические характеристики их растворов, однако ее влияние на вязкость и внутреннее трение оказывается различным – вязкость в большей степени зависит от состояния гидратной оболочки молекулы пектина. Внутреннее трение суспензий пищевых волокон в ряде случаев может определяться внутренним трением дисперсионной среды.

Представленные сведения о вязкости и внутреннем трении растворов различных видов и комбинаций пектинов и их связи с гидратацией дают возможность регулирования реологических свойств пищевых систем с добавками пектиновых веществ.

Литература:

1. Егоров Б.В., Цюндык А.Г. Перспективы переработки и использования яблочных выжимок // Зерновые продукты и комбикорма. 2015. Т. 1, №3. С. 39-44.
2. Tutuarima T. Sifat Fisik Dan Kimia Marmalade Jeruk Kalamansi (Citrus microcarpa): Kajian Konsentrasi Pektin Dan Sukrosa Physical and Chemical Properties of Marmalade Citrus of Calamondin (Citrus microcarpa): Study of Pectin and Sucrose Concentrations // EKSAKTA: Berkala Pmiah Bidang MIPA. 2017. Т. 18, №2. С. 164-172.
3. Риянова Э.Э., Кострюкова Н. В. Получение пектина из свекловичного жома // Международный научно-исследовательский журнал. 2017. №4(58), ч. 1. С. 98-101.
4. Изучение реологических и сорбционных свойств пектинсодержащих растворов из листьев рябинника рябинолистного / Аджихметова С.Л. [и др.] // Фармация и фармакология. 2017. Т. 5, №5. С. 442-456.
5. Титов С.А. Гидратация в пищевых системах: физические основы и технология продуктов с заданными свойствами: автореферат дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.07. Воронеж, 2011. 38 с.
6. Холманский А.С. Хиральность физиологических жидкостей // Асимметрия. 2016. Т. 10, №1. С. 38-52.
7. Использование измерений внутреннего трения для исследования ультра- и наночистоты модифицированной творожной сыворотки / Антипова Л.В. [и др.] // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80, №4. С. 298-303.
8. Голубева Л.В., Титов С.А., Довгун Н.П. Структурно-механические свойства кисломолочных напитков с биологически ценными добавками // Вестник ВГАУ, 2013. №3. С. 141-148.
9. Неповинных Н.В., Сергеев В.Н., Птичкина Н.М. Некоторые аспекты создания низкокалорийных сладких блюд с улучшенной пищевой ценностью // Молочнохозяйственный вестник. 2016. №1(21). С. 86-97.
10. Термический анализ (теория и практика): учебное пособие / С.И. Нифталиев [и др.]; Воронеж. гос. ун-т инж. технол. Воронеж: ВГУИТ, 2018. 56 с.
11. Мыслюк М.А. О методике определения реологических свойств дисперсных сред по данным ротационной вискозиметрии // Инженерно-физический журнал. 1988. Т. 54, №6. С. 975.

Literature:

1. Egorov B.V., Tsundyk A.G. Prospects for the processing and use of apple pomace // Cereal products and animal feed. 2015. Vol. 1, no. 3, P. 39-44.
2. Tutuarima T. Sifat Fisik Dan Kimia Marmalade Jeruk Kalamansi (Citrus microcarpa): Kajian Konsentrasi Pektin Dan Sukrosa Physical and Chemical Properties of Marmalade Citrus of Calamondin (Citrus microcarpa): Study of Pectin and Sucrose Concentrations // EKSAKTA: Berkanghmania. 2017. Vol. 18, No. 2. P. 164-172.

3. Riyanova E.E., Kostryukova N.V. Obtaining pectin from beet pulp // International Scientific Journal. 2017. No. 4 (58), part 1. P. 98-101.
4. Study of rheological and sorption properties of pectin-containing solutions from the leaves of Ural false spiraea/ Adzhiakhmetova S.L. [et al.] // Pharmacy and Pharmacology. 2017. Vol. 5, No. 5. P. 442-456.
5. Titov S.A. Hydration in food systems: physical basis and technology of products with desired properties: abstract of diss. ... Dr. of Tech. Sciences: 05.18.07. Voronezh, 2011. 38 p.
6. Kholmansky A.S. Chirality of physiological fluids // Asymmetry. 2016. V. 10, No. 1. P. 38-52.
7. The use of measurements of internal friction for the study of ultra- and nanofiltration of modified curd whey / Antipova L.V. [et al.] // Bulletin of VSUIT. 2018. V. 80, No. 4. P. 298-303.
8. Golubeva L.V., Titov S.A., Dovgun N.P. Structural and mechanical properties of fermented milk drinks with biologically valuable additives // Bulletin of VSAU, 2013. No. 3. P. 141-148.
9. Nepovinnikh N.V., Sergeev V.N., Ptichkina N.M. Some aspects of creating low-calorie sweet foods with improved nutritional value // Dairy Bulletin. 2016. No. 1(21). P. 86-97.
10. Thermal analysis (theory and practice): a textbook / S.I. Niftaliev [et al.]; Voronezh state university of Engineering technologies. Voronezh: VSUIT, 2018. 56 p.
11. Myslyuk M.A. About the methodology for determining rheological properties of dispersed media according to rotational viscometry // Engineering Physics Journal. 1988. V. 54, No. 6. P. 975.