

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ РЕЦЕПТУРНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ФОРМИ ЗВ'ЯЗКУ ВОЛОГИ В МОДЕЛЬНИХ СИСТЕМАХ ПРОДУКТУ СТРУКТУРОВАНОГО ЗАКУСОЧНОГО МЕТОДОМ ДСК ТЕРМОГРАМ

Потапов В.О., д-р техн. наук, професор, Перцевий М.Ф., аспірант  
Харківський державний університет харчування та торгівлі  
Гурський П.В., канд. техн. наук, доцент

Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка

*Методом диференціально-сканувальної калориметрії (ДСК) досліджено вплив основних рецептурних компонентів на зв'язування води та тривалість желеутворення в модельних системах продукту структурованого закусочного, що відбуваються під час нагрівання та охолодження. Встановлено температурні діапазони фазових переходів.*

*Influence of basic compounding components is investigational the method of differential-sweepable calorimetry (DSK) on fastening of water and duration of gelling in the model systems of product the structured appetizer, which take place during heating and cooling. The temperature ranges of phase transitions are set.*

Ключові слова: термоцикування, екзотермічний процес, ендотермічний процес, теплова деструкція, желеутворення, структурування.

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Вода – це важлива речовина у харчових продуктах, оскільки обумовлює їхні реологічні характеристики. Ступінь взаємодії води з хімічними компонентами і вплив на консистенцію харчового продукту визначається як її термодинамічним станом, так званим хімічним потенціалом (або активністю води), так і її кількістю в продукті – вологовмістом [3]. Проте масова частка води вказує на кількість води, але не характеризує її відношення до хімічних, біохімічних і мікробіологічних змін в продукті.

Усі харчові продукти відрізняються між собою загальною масовою часткою води:

- із підвищеною вологістю – 50-95 % (фрукти, м'ясо, сир кисломолочний, морозиво);
- із проміжною вологістю – 10-50 % (хліб, борошно, джем, згущене молоко);
- із низькою вологістю – 0-10 % (цукор, макаронні вироби, шоколад, карамель, печиво) [2].

Переважає більшість технологічних процесів пов'язана зі внесенням або видаленням води з технологічної системи. Продукти, що мають у своїй молекулярній структурі декілька різних функціональних груп (амінокислоти, жири, білки) впливають на воду залежно від того, які групи вони містять. До складу високомолекулярних з'єднань харчових продуктів також можуть входити заряджені, гідрофільні і гідрофобні бічні групи, які, взаємодіючи з молекулами води, утворюють гідратні оболонки. Основні біологічні молекули – нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди знаходяться в сирній масі в гідратованому стані, тобто оточені досить щільним шаром із молекул води. Біомолекули з водою утворюють єдину систему, яку не можна розділити на компоненти без руйнування її сутності [2, 6].

Вода в харчових продуктах завдяки своїм структурним зв'язкам характеризується різними властивостями, доступністю, що дозволяє принципово розділити її за цими ознаками на вільну та зв'язану.

Тому в технології продуктів харчування поряд з такою характеристикою як загальна вологість виділяють не менш важливі показники зв'язаної води, вологостримувальності вологовидільної здатності. Одним із впливових чинників у забезпеченні стійкості харчової системи під час зберігання є співвідношення вільної і зв'язаної води, що часто є домінуючим показником, що характеризує технологічну, товарознавчу та мікробіальну стабільність продуктів.

Зв'язана вода – це асоційована вода, міцно зв'язана з різними компонентами: білками, ліпідами і вуглеводами за рахунок хімічних і фізичних зв'язків, завжди існує поблизу розчиненого неводного компонента. Вона має знижену молекулярну рухливість та інші властивості, що притаманні вільній воді (не може бути розчинником, не може в системі переміщуватися самостійно, а тільки разом із макромолекулами за певної швидкості седиментації, в'язкості, дифузії). Вона не замерзає навіть за температури –40 °С і відрізняється від води, вільної за структурою [1].

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Але чіткого розділу між цими поняттями не існує, тому що зв'язана вода може мати широкий спектр “зв'язаності” [2, 4 5, 6]. Так, вода в харчових продуктах мо-

же знаходиться в порожнинах, порах і капілярах, утворених тілом продукту, а також у сорбованому стані на поверхні, гідратна і кристалогідратна вода, а також інші її види.

Для визначення кількості зв'язаної вологи використовують термодинамічні, кінетичні, спектроскопічні та структурні методи. До найбільш широко використовуваних методів належать:

- визначення незамерзаючої води методом диференціального термічного аналізу (дериватограми);
- визначення незамерзаючої води методом ядерно-магнітного резонансу (ЯМР)[5].

**Завданнями експерименту було:**

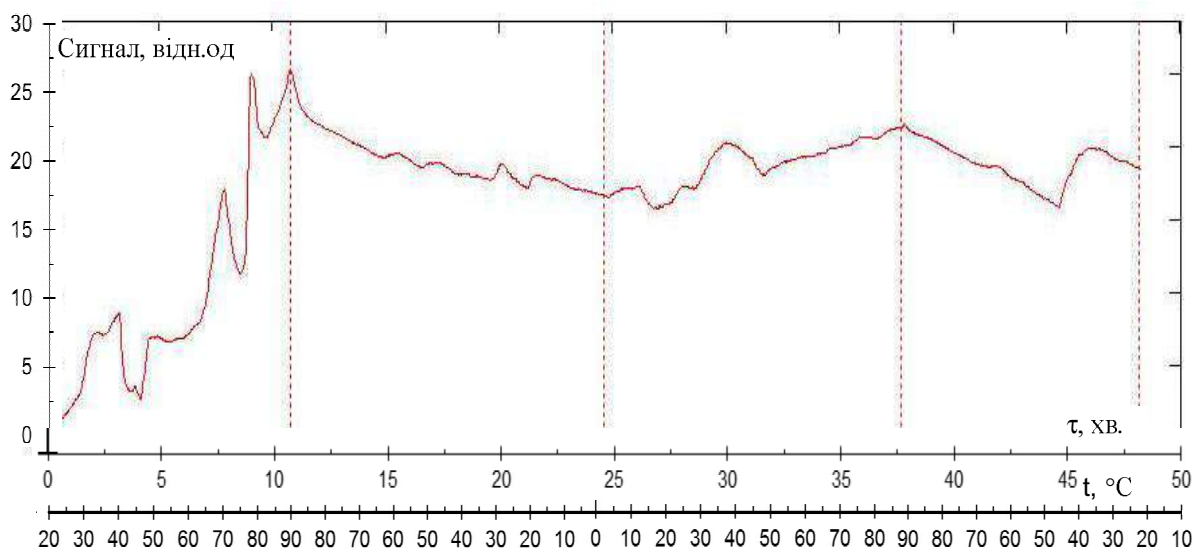
- встановлення механізму зв'язування води в модельних системах продукту структурованого закусочного;
- дослідження впливу желатину на кінетику «зв'язування» води;
- дослідження впливу желатину та казеїнату натрію на тривалість гелеутворення модельної системи продукту структурованого закусочного;
- дослідження впливу желатину та концентрату ядра насіння соняшникового на тривалість гелеутворення модельної системи продукту структурованого закусочного.

Враховуючи те, що продукт структурований закусочний – це складна система, що відноситься до продуктів із підвищеним вмістом вологи, зв'язування якої є характеристикою продукту, було проведено серію експериментальних досліджень стану води у зразках модельних систем, що містять желатин з казеїнатовим натрієм, та желатин із концентратом ядра насіння соняшникового.

Дослідження стану води проводили методом ДСК на мікрокалориметрі ДСМ-2М. Принцип методу термоциклування такий. Зразки, маса яких не вища 10 мг, герметично закривали у калориметричні контейнери та поміщали у вимірювальний блок приладу, де відбувається охолодження із швидкістю 6°C/хв до температури 0 °С. За даної температури зразок витримували деякий час для встановлення теплової рівноваги, після чого проводили нагрівання із швидкістю 6°C/хв до температури 90 °С. За цієї температури систему витримували декілька хвилин для встановлення теплової рівноваги, що контролюється стабільністю ізотерми. Потім знімали термограми, фіксуючи фазові переходи розчин-гель і гель-розчин зі швидкістю сканування 6°C/хв у температурному інтервалі 0-90 °С. Точність зміни температури становила  $\pm 0,5$  °С.

Якщо систему, яка вміщує як вільну, так і зв'язану вологу, піддати у калориметрі охолодженню, а потім нагрівати із заданою швидкістю, то на відповідних термограмах будуть помітні піки фазових переходів лише вільної вологи.

**Викладення основного матеріалу дослідження.** Характер зміни сигналу ДСК для першого зразка, який містить желатин (рис.1) свідчить про необоротність процесу, що протікає, при термоциклуванні.



**Рис.1 – ДСК-криві нагрівання-охолодження гелю з вмістом желатину 3,0 %**

При першому нагріванні спостерігається характерний екзотермічний процес при температурах 30...45 °С, що свідчить про утворення первинної гідратної структури й зв'язування вологи. При цьому молекули води розташовуються між елементами надмолекулярних структур, збільшуючи об'єм полімеру (набрякання). Однак при подальшому підвищенні температури до 45...50 °С спостерігається ендотерміч-

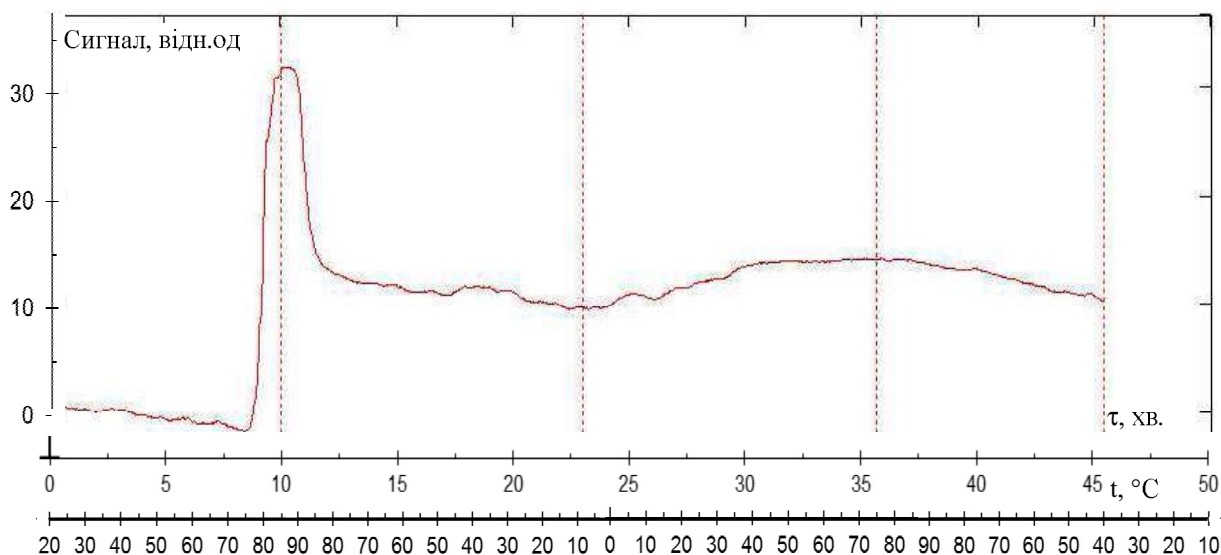
ний перехід, пов'язаний із розгортанням макромолекул. При цьому швидкість набрякання різко знижується, про що свідчить відсутність теплових ефектів при  $t=55...65$  °С.

При подальшому нагріванні при температурах 70...90 °С знову спостерігався екзотермічний перехід. Це явище, очевидно, викликане другим внутрішньоструктурним етапом набрякання системи, при якому, зі збільшенням коефіцієнта дифузії, молекули води починають проникати усередину макромолекул, утворюючи нові внутрішньоструктурні зв'язки.

Процес набрякання системи триває протягом наступних трьох етапів термоцикування. Це підтверджується оцінкою теплового ефекту, проведеного нижче. При цьому утворюється стійка дисперсна структура, у якій зі зниженням температури починають утворюватися міжмолекулярні комплекси внаслідок зменшення рухливості молекул розчинника, про що свідчать екзотермічні процеси в діапазоні температур 30...40 °С ( $\tau = 20, 30, 43$ хв).

При цьому для всіх експериментів розраховувалося кількість теплоти в діапазоні 20...90 °С (загального для всіх циклів) у відносних одиницях (кількість теплоти передана в першому циклі приймалася за 100 %). Для першого зразка  $Q_{ef} = -133$  %, означає, що кількість теплоти, відведеної від зразка, при охолодженні більша на 133 %, ніж кількість підведеної теплоти при нагріванні. Це свідчить про необоротність процесу, протягом якого виділяється теплота набрякання (структурування) системи.

Для другого зразка, що містить желатин і казеїнат натрію (рис.2), також характерна необоротність процесу структурування, що протікає, однак вона набагато менша, ніж для першого – величина  $Q_{ef} = -82$  %. Вірогідно, внаслідок більш інтенсивного структурування модельної системи та зменшення рухливості молекул води.



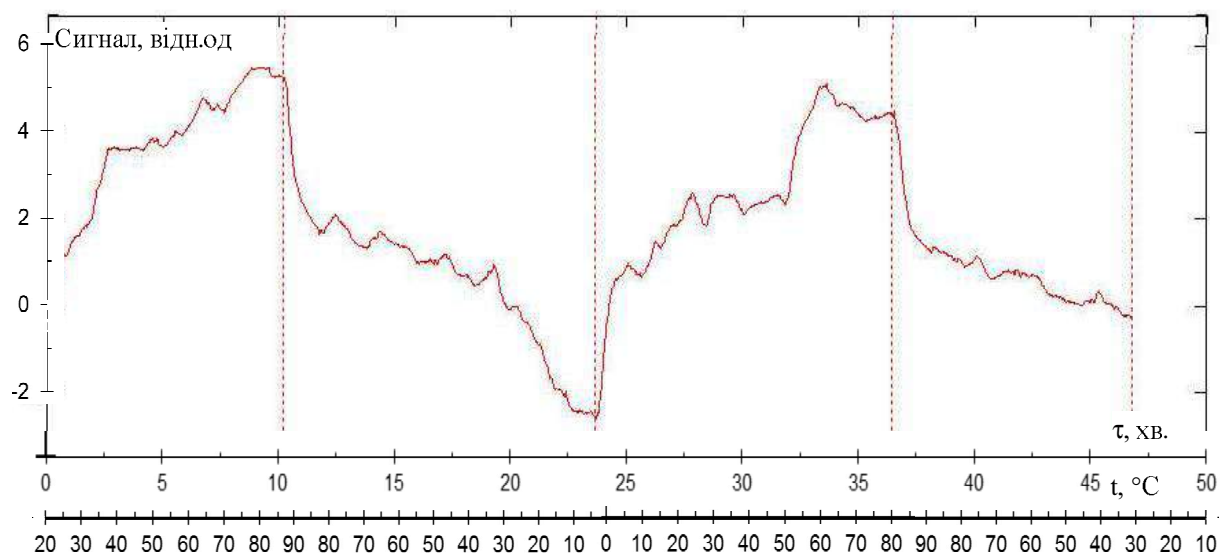
**Рис.2 – ДСК-криві нагрівання-охолодження гелю з вмістом желатину 3,0% та казеїнату натрію 7,7%<sup>1</sup>**

Третій і четвертий цикли термоцикування практично симетричні. Це дозволяє вважати, що процес структурування до 45хв. близький до завершення. Іншою особливістю є те, що на першому циклі зі збільшенням температури від 30 до 80°C іде переважно ендотермічний процес розгортання макромолекул, а не процес гідратації молекул води надмолекулярною структурою й тільки при температурах  $t > 85$ °С починається процес структурування, молекули води починають активно дифундувати усередину макромолекул, утворюючи нові внутрішньоструктурні зв'язки. Наступне нагрівання й охолодження (3,4 цикли) практично не змінюють дисперсні властивості системи.

Третій зразок (рис. 3) суттєво відрізняється від двох інших. По-перше, наявно видно практичну оборотність термоцикування (симетричний вид ДСК сигналу при термоцикуванні). Це підтверджується розрахунками величини  $Q_{ef} = 16$  %, (результуючий тепловий ефект близький до нуля). По-друге, величина  $Q_{ef}$  позитивна, тобто підведена кількість теплоти до зразка більша, ніж віддана при охолодженні. Це свідчить про те,

<sup>1</sup> в перерахунку на раціональну кількість (у межах 50 %) сиру кисломолочного нежирного в рецептурі продукту структурованого закусоного

що переважає процес теплової деструкції модельної системи. Якщо в першому циклі спостерігається екзотермічний процес, тобто процес гелеутворення модельної системи при  $t = 30..40$  °С, то вже в другому циклі спостерігається ендотермічний процес руйнування структури при  $t = 95..85$  °С.



**Рис. 3 – ДСК-криві нагрівання-охолодження гелю зі вмістом желатину 3,0% та концентрату ядра насіння соняшникового 5%**

Отже, можна вважати, що для цього зразка тривалість структурування приблизно дорівнює тривалості першого етапу (10 хв).

**Висновки.** Таким чином експериментально доведено раціональні концентрації основних рецептурних компонентів продукту структурованого закусочного – желатину 3 %, сиру кисломолочного нежирного 50 %, концентрату ядра соняшникового насіння 5 %.

Підтверджено, що використання желатину та концентрату ядра насіння соняшникового суттєво зменшує кількість вільної води і забезпечує стабільне гелеутворення системи продукту структурованого закусочного.

Крім того, використання концентрату ядра насіння соняшникового за раціональної концентрації майже у 4 рази скорочує тривалість процесу структуроутворення і забезпечує гелеутворення продукту до 10хв.

### Література

1. Пивоваров П.П., Прасол Д.Ю. Теоретичні основи технології харчових виробництв. Навч. Посібник. Частина IV. Вода та її значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продуктів харчування / Харківський держуніверситет харчування та торгівлі – Харків, 2003. – 48 с.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. – 184 с.
3. Интерпретация сорбционных данных в связи с состоянием воды в пищевых продуктах// Теодора П. Лабуза / Вода в пищевых продуктах. Под ред. Р.Б. Дакурта. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.
4. Пищевая химия / Под ред. А.П. Нечаева. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 640 с.
5. Франке Ф. Свойства водных растворов при температурах ниже 0 °С // Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. Под ред. Ф.Франкса. – К.: Наукова думка, 1985. – 387 с.
6. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. – М.: Мир, 1973. – 163 с.