

Введено поняття «системна вода» та обґрунтовано доцільність розрахунку мольних концентрацій для складових харчової системи. Описано оригінальні термодинамічні та молекулярно-кінетичні методики дослідження системної води харчової сировини та продуктів. Наведено основні результати про стан та структуру системної води харчової сировини та продуктів, отримані за стандартними та оригінальними методиками

Ключові слова: системна вода, харчова сировина, термодинамічні та молекулярно-кінетичні методи, мольна концентрація

Введено понятие «системная вода» и обоснована целесообразность расчета мольных концентраций для составляющих пищевой системы. Описаны оригинальные термодинамические и молекулярно-кинетические методики исследования системной воды пищевого сырья и продуктов. Приведены основные результаты о состоянии и структуре системной воды пищевого сырья и продуктов, полученные стандартными и оригинальными методиками

Ключевые слова: системная вода, пищевое сырье, термодинамические и молекулярно-кинетические методы, мольная концентрация

УДК 65.012.14:664

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.27790

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМНОЇ ВОДИ ХАРЧОВОЇ СИРОВИНИ ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ ТА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНИМИ МЕТОДАМИ

М. І. Погожих

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: drpogozhikh@mail.ru

А. О. Пак

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: pak_andr@mail.ru

М. А. Чеканов

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: chekanov_n@ukr.net

Є. О. Іштван

Асистент*

E-mail: egor_ishtvan@mail.ru

І. М. Павлюк

Асистент*

E-mail: igor.pavluk2010@gmail.com

*Кафедра енергетики та фізики

Харківський державний університет харчування та торгівлі
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна

1. Вступ

Вода є складовою частиною всіх харчових продуктів [1]. У значній кількості вона утримується в м'ясі, рибі, овочах, хлібі, кондитерських та кулінарних виробках. Харчові продукти – це багатокомпонентні системи, взаємодія яких з водою відбувається за визначеними законами [2]. Неможливо зрозуміти роль води у харчовій сировині та продуктах без розуміння сутності самої води та принципів її взаємодії з іншими молекулами [3].

Виходячи із класичних поглядів [4], будь-яку харчову сировину або продукти із неї можна представити як систему, що складається із води та сухих речовин. Вода, що утримується системою, має різні форми зв'язку та структуру. Волога за формою зв'язку – це частина від загальної кількості вологи, яка ідентифікується за феноменологічними ознаками її внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків. Волога за структурою – частина загальної кількості вологи, що ідентифікується відносним просторовим розташуванням певної кількості молей води відносно молей сухих речовин. Частина води харчового продукту, яка проявляє властивості, відмінні від властивостей

об'ємної води або так званої «вільної води», називають «зв'язаною водою».

Як вітчизняними, так і зарубіжними вченими, які займаються дослідженням властивостей вологи в харчових продуктах або сировині, відмічено, що результати отримані різними способами не завжди корелюють між собою. Незважаючи на різноманітність методів дослідження вологи та велику кількість отриманої з їх допомогою інформації, поняття «вільна» та «зв'язана» вода не досить чіткі, тому в кожному випадку оговорюються окремо [5].

Роботу присвячено розвитку поглядів на вологу харчової сировини та продуктів із неї, які нададуть можливість прогнозувати та науково обґрунтовувати функціонально-технологічну роль того чи іншого компонента харчової сировини або продукту на предмет його взаємодії з водою.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Найчастіше в товарознавстві, технологіях і процесах обробки харчової сировини та харчових продуктів використовують класифікацію води за формами

зв'язку, введenu академіком Ребіндером [6]. В якості єдиного критерію для даної класифікації форм зв'язку вологи з матеріалом прийнята величина вільної енергії ізотермічного зневоднення.

З іншого боку, виходячи із ЯМР-досліджень, ступінь «зв'язаності» вологи визначають за рухливостю молекул води [7]. В той же час, в теорії та практиці ЕПР відомий метод спінових міток, для якого розділення води на «зв'язану» та «вільну» проводиться виходячи з її властивостей розчиняти сіль, яка утримує спінову мітку [8]. Воду також класифікують, виходячи із температури її кристалізації або із величини її діелектричної проникності [9].

Ще одна точка зору на дані поняття витікає із класичного визначення «зв'язаного стану»: «зв'язаний стан – це стан системи частинок, за якого їх відносний рух відбувається в обмеженій частині простору впродовж тривалого часу у порівнянні з характерним для даної системи періодами». Виходячи із класичного фізичного визначення, вся волога, яку утримує продукт, є зв'язаною [10].

Тобто існує достатньо велика кількість методів дослідження води харчової сировини та продуктів, але під час їх застосування виникають певні труднощі, такі як: тривалість вимірювань, труднощі у визначенні кількості різних форм вологи, незадовільна кореляція молекулярно-кінетичних характеристик з термодинамічними характеристиками, вимоги до вологовмісту досліджуваного зразка, що значно збільшує похибки вимірів в області гігроскопічного стану [10].

Таким чином, актуальним є розвиток фундаментальних уявлень про форми, структуру та стан води в харчових системах.

3. Мета та завдання дослідження

В Харківському державному університеті харчування та торгівлі (ХДУХТ, Україна) на кафедрі енергетики та фізики в рамках наукової теми за державним замовленням були проведені дослідження стану води харчової сировини та продуктів із неї термодинамічними та молекулярно-кінетичними методами.

Метою науково-дослідної роботи було отримання нових наукових даних про стан та структуру води різних харчових продуктів та сировини в залежності від технологій їх обробки; наведення кореляційних зв'язків між результатами досліджень вологи харчової сировини та продуктів, отриманих різними термодинамічними та молекулярно-кінетичними методами.

Предметом дослідження при цьому був асортимент харчової сировини та продуктів, вода та водні розчини з інгредієнтами харчової сировини та продуктів; об'єктом – стан, структура та молекулярно-кінетичні характеристики води, що міститься у харчових продуктах та харчовій сировині.

Головною концепцією роботи було встановлення закономірностей змін стану та структури води в харчовій сировині та продуктах, що відбуваються під час технологічних процесів їх обробки, шляхом узагальнення інформації про стан та структуру води при взаємодії з компонентами, із яких складаються харчова сировина та продукти.

4. Методи дослідження системної води харчової сировини та продуктів

Дослідження проводились за двома напрямками:

- теоретичним, який включав фізико-математичне моделювання структури води і динаміки молекул води у рідкій фазі та комп'ютерне моделювання водних розчинів методом молекулярної динаміки;
- експериментальним, який включав методи ЕПР та ЯМР спектроскопії, методи калориметрії, тензометрії, віскозиметрії та дисперсного аналізу.

4. 1. Термодинамічні методи дослідження системної води

До термодинамічних методів дослідження води харчової сировини та продуктів віднесено тензометричний, калориметричний, віскозиметрії та дисперсного аналізу.

Оригінальним серед перерахованих є метод низькотемпературної калориметрії. Ідея методу полягає у вимірюванні сигналу диференціальної термодари, яка реєструє зміну температури потоку холодного повітря, що омиває вологий матеріал. Теорія методу заснована на рівнянні теплового балансу. Відомо, що від форми зв'язку води з матеріалом залежить температура її кристалізації або переходу в твердоаморфний стан. Розроблений метод дає можливість визначити температуру фазового переходу води харчової сировини та продуктів, а також визначити її кількість [11].

4. 2. Молекулярно-кінетичні методи дослідження системної води

До молекулярно-кінетичних методів дослідження віднесено методи ЕПР та ЯМР спектроскопії та комп'ютерне моделювання водних розчинів методом молекулярної динаміки.

В роботі вперше в методі ЕПР-спектроскопії використано спінову мітку Mn^{2+} для дослідження води харчової сировини та продуктів. Мітка має достатню чутливість до фізичних умов її молекулярного оточення, що дало можливість дослідити воду досліджуваних об'єктів та характер її динамічної поведінки під час видалення на молекулярному рівні. Розроблено оригінальний спосіб дослідження динамічної поведінки води в капілярно-пористих колоїдних матеріалах методом ЕПР-спінових міток безпосередньо під час зневоднення [12].

Дослідження на ЯМР спектрометрії здійснювались за методом спінової луни Хана, який полягає у дії на зразок двох радіоімпульсів певної тривалості та спостереженні сигналу луни після припинення дії цих імпульсів. За допомогою аналізу характеру спаду сигналу луни в залежності від часу інтервалів між зондуєчими імпульсами визначено час спін-спінової релаксації T_2 , який дозволив зробити висновки щодо стану води у досліджуваних харчових продуктах та сировині. З використанням даного методу вперше розроблено спосіб визначення відносної зміни коефіцієнта самодифузії молекул води у харчових продуктах методом ЯМР, який дозволяє визначити зміни стану води харчових продуктів та сировини за різних фізичних умов або з різними харчовими добавками [13].

5. Етапи дослідження системної води харчової сировини та продуктів

На першому етапі роботи з метою удосконалення підходів до методів кількісного та якісного аналізу властивостей вологи в харчовій сировині та продуктах введено поняття «системна вода»: «системна вода – це вода, яка знаходиться в об’ємі харчової системи впродовж тривалого часу у порівнянні з характерним для даної системи періодами, та визначає її функціонально-технологічні властивості», та обґрунтовано доцільність розрахунку мольних, а не масових концентрацій для складових харчової системи [14].

Так, сухі речовини поділяють на розчинні, які утворюють гелі (число молів позначимо як v_s^{sol}) та нерозчинні, що приймають участь в утворенні меж поділу в системі (число молів позначимо як v_s^{insol}). Тоді мольне відношення сухих речовин до кількості системної води матиме вигляд:

$$C_{mole} = \frac{v_s}{v_w} = \frac{v_s^{sol} + v_s^{insol}}{v_w} \tag{1}$$

Вся системна вода умовно розділяється на n форм зв'язку:

$$v_w = a_1 v_w + a_2 v_w + \dots + a_n v_w = v_w \sum_{i=1}^n a_i \tag{2}$$

де a_i – частка від загальної кількості системної води (в молях) з i -ою формою зв'язку з матеріалом.

Тоді

$$C_{mole} = \frac{v_s^{sol} + v_s^{insol}}{v_w \sum_{i=1}^n a_i} \tag{3}$$

Якщо в системі вміщується k «сухих» компонентів:

$$v_s = \sum_{j=1}^k v_s^j \tag{4}$$

Тоді отримаємо:

$$C_{mole} = \frac{\sum_{j=1}^k v_s^j}{v_w \sum_{i=1}^n a_i} \tag{5}$$

Якщо припустити, що за технологічної обробки хімічних реакцій не відбувалось, а системна вода не видалялась та не зазнавала фазових перетворень I-го роду, тоді в процесі технологічної обробки мольна концентрація системної води в багатокомпонентній харчовій системі залишається сталою:

$$C_{mole} = \frac{v_s}{v_w} = const \tag{6}$$

Виходячи з рівнянь (5) та (6), отримаємо:

$$C_{mole} = \frac{\sum_{j=1}^k v_s^j}{v_w \sum_{i=1}^n a_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n a_i} \sum_{j=1}^k \frac{v_s^j}{v_w} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n a_i} \sum_{j=1}^k g_j \tag{7}$$

де $g_j = \frac{v_s^j}{v_w}$ – відносна мольна доля j -ої компоненти

сухої речовини у системній воді.

Із рівняння (7) для частки від загальної кількості системної води (в молях) з f -ою формою зв'язку з матеріалом маємо:

$$a_f = \frac{\sum_{j=1}^k g_j}{C_{mole}} - \sum_{i \neq f, i=1}^n a_i \tag{8}$$

Наступним етапом є створення бази даних (тобто базу даних із значень a_i та g_j) для модельних систем, які характеризуються, по можливості, меншою кількістю компонентів та простою інтерпретацією форм зв'язку води з ними. Отримання таких модельних систем можна забезпечити шляхом визначеної пробопідготовки, яка полягає в отриманні зразка з максимально можливим однорідним складом та мінімально можливою кількістю складових.

Заповнення бази даних проводилось, відповідно, вищеперерахованими термодинамічними та молекулярно-кінетичними методами.

6. Обговорення результатів дослідження системної води харчової сировини та продуктів термодинамічними та молекулярно-кінетичними методами

Методом ЕПР-спінових міток, доповненим тензометричним та калориметричним методами, досліджено вологу колоїдних капілярно-пористих модельних тіл із крохмалю з варіюванням значень його молярної маси та молярної концентрації, а саме досліджено кількість вологи, яка виконує роль розчинника, та вологи, що не може розчинити сіль. З використанням даної методики досліджено кінетику видалення вологи із модельних колоїдних капілярно-пористих тіл із крохмалю. Варіювання молярної маси в них проводилось шляхом використання різних крохмалів, а варіювання молярної концентрації – шляхом використання різної кількості крохмалю під час приготування модельного тіла.

Встановлено, що чим більша молярна маса молекул крохмалю, тим більшу площу поверхні має модельне тіло. Відзначено, що збільшення розміру молекул крохмалю сприяє зменшенню пористості модельних тіл із крохмалю і, як наслідок, зміні їх властивостей поглинати воду.

З використанням методу ЯМР за оригінальною методикою, в основі якої лежить використання еталонного зразка, визначено відносні значення коефіцієнта самодифузії молекул води в наступній харчовій сировині: культивованих грибах, шроті льону та вівса, клітковині і шроті розторопші та гарбуза, рибному фарші. В залежності від рецептури, технологічних режимів обробки та тривалості зберігання в досліджуваних системах встановлені закономірності змін стану та структури вологи.

Методом віскозиметрії проведено дослідження ефективної в'язкості систем розчинів вода – караги-

нан – альгінат. Показано, що вони є сильними згущувачами та їх властивості залежать як від складу, так і від часу після приготування розчинів. Встановлено, що розчини альгінату за властивостями більш близькі до ньютонівських рідин, тоді як розчини карагінану поводять себе як неньютонівські рідини та драглетуворювачі. Величини в'язкості систем водних розчинів з карагінаном або альгінатом швидко зменшуються з нагрівом. При цьому їх властивості наближаються до властивостей ньютонівських рідин. Для водних розчинів даних систем були розраховані величини параметрів консистенції та оцінені величини енергії активації E_a .

Методом віскозиметрії також досліджено концентрації тваринних білків «Геліос» та «Сканпро». Встановлено, що водні розчини «Геліос» мають більшу водозв'язуючу та гелеутворюючу здатності ніж розчини «Сканпро» і гелі утворюються в них швидше. Встановлено, що водні розчини концентратів тваринних білків, які утворюють гелі, мають експоненційні залежності в'язкості від концентрації концентрату.

Методом молекулярної динаміки проведено моделювання водних розчинів глюкози та фруктози з концентраціями від 5 до 30 % за температур від 275 до 370 К. Вперше за означених умов отримано залежності середнього квадрату зміщення центру мас молекул води у часі та розраховано коефіцієнти самодифузії води в модельних розчинах глюкози та фруктози. Проаналізовано структуру гідратної оболонки молекул глюкози та фруктози та встановлено кількість молекул води, що її утворюють.

Використовуючи отриману таким чином базу даних, воду будь-якої харчової сировини або продукту, за умов наявного відомого хімічного складу, можна проаналізувати на предмет кількісної та якісної оцінки форм та видів зв'язку води з сухими речовинами обраного зразку. Порівняння величин g_j та a_i для харчового продукту з тим ж величинами із бази даних дає можливість спеціалістам технологам прогнозувати та науково обґрунтувати функціонально-технологічну роль того чи іншого компонента.

Результати проведених досліджень та отримані закономірності для системної води харчової сировини та продуктів дають можливість більш наочно уявити процеси зміни вологи під дією різноманітних зовнішніх факторів. Особливо гостро ці питання постають при розробці нових сучасних енергозберігаючих технологічних процесів. Їх розробка та впровадження не можливі без всебічного вивчення механізмів процесу. Тільки глибоке розуміння властивостей системної води харчових продуктів дає можливість створювати нові технології та впроваджувати їх на підприємствах харчової індустрії.

7. Висновки

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень стану та структури вологи в харчових продуктах вперше:

- розроблено методику засновану на вимірюванні часу спін спінової релаксації T_2 для визначення кількості та стану води в харчових продуктах, розроблено спосіб визначення методом ЯМР відносної зміни коефіцієнту самодифузії молекул води в основі якого лежить використання еталонного зразка;

- встановлено методом ЯМР закономірності змін стану та структури води культивованих грибів, шроту льону та вівса, клітковини і шроту розторопші та гарбуза, рибног фаршу в залежності від рецептури, технологічних режимів обробки та тривалості зберігання;

- розроблено методику для проведення досліджень стану системної води у капілярно-пористих тілах, яка базується на використанні ЕПР-спінових міток та дає можливість досліджувати границі розділу між формами зв'язку води, а саме дослідити чи енергія зв'язку для різних форм зв'язку води змінюється неперервно, чи дискретно;

- встановлено методом ЕПР-спінових міток, що кількість та поведінка води під час сушіння крохмалеутримуючої сировини модулюються властивостями крохмалю та залежать від його мольної концентрації та молярної маси, а саме: чим більша молярна маса молекул крохмалю, тим більшу площу поверхні має модельне тіло, одночасно з цим збільшення розміру молекул крохмалю сприяє зменшенню пористості модельних тіл із крохмалю і, як наслідок, зміні їх властивостей поглинати воду;

- встановлено залежності реологічних характеристик від концентрацій водних розчинів систем: вода - концентрат тваринних білків, вода - карагінан - альгінат;

- проаналізовано структуру розчинів глюкози та фруктози та оцінено вплив концентрації моносахаридів та температури на молекулярну рухомість. Встановлена можливість передбачення кількості зв'язаних сахаридами молекул води та дослідження поведінки будь-якої молекули впродовж часу комп'ютерного експерименту.

Результати проведеної роботи мають не тільки теоретичне значення для розуміння процесу поведінки системної води харчових продуктів, але також мають і суттєве прикладне значення. Знайдені залежності зміни поведінки води з урахуванням типових технологічних факторів дають можливість поглибити розуміння перетворень, що відбуваються при технологічних процесах обробки.

Література

1. Дакуорт, Р. Б. Вода в пищевых продуктах [Текст] / Р. Б. Дакуорт. – М. : Пищевая пром-сть, 1980. – 376 с.
2. Rockland, L. B. Water Activity: Theory and Applications to Food [Text] / L. B. Rockland, L. R. Beuchat // Food Technol. – 1987. – P. 1241–1251
3. Fennema, O. R. Food Chemistry (2nd ed.) [Text] / O. R. Fennema. – New York : Marcell Dekker Inc., 1985 – 465 p.
4. Dolinsek, J. Novel NMR and EPR Techniques, in Lecture Notes in Physics [Text] / J. Dolinsek, M. Vilfan, S. Zumer // Springer Verlag. – 2006. – 441 p. doi: 10.1007/b11540830
5. Lund, A. EPR of Free Radicals in Solids I: Trends in Methods and Applications [Text] / A. Lund, M. Shiotan // Progress in Theoretical Chemistry and Physics. – 2013. – Vol. 24. – P. 414.
6. Free and Bound water [Electronic resource] / Available at : <http://www.foodscience-avenue.com/2010/04/free-and-bound-water.html> – 09.04.2010. – Title from the screen.

7. Levy, Y. Water and proteins : a love-hate relationship [Text] / Y. Levy, J. Onuchic // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2004. – Vol. 101, Issue 10. – P. 3325–3326. doi: 10.1073/pnas.0400157101
8. Bender, C. J. Computational and Instrumental Methods in EPR, in Biological Magnetic Resonance [Text] / C. J. Bender, L. J. Berliner. – Springer Verlag, 2006. – 387 p. doi: 10.1007/978-0-387-38880-9
9. Water Activity [Electronic resource] / Available at : \http://www.wateractivity.org/free-vs-bound-water – 04.06.2013. – Title from the screen.
10. Is there “Bound Water” in Foods? [electronic resource] / Decagon Devices, Inc. – Available at : \http://www.aqualab.com/education/is-there-bound-water-in-foods – 12.08.2013. – Title from the screen.
11. Погожих, М. І. Характеристики приладу для визначення вільної та зв'язаної вологи низькотемпературним калориметричним методом [Текст] / М. І. Погожих, М. М. Цуркан, А.О. Пак // Обладнання та технології харчових виробництв: Темат. зб. наук. пр. – 2005. – Вип.13. – С. 177–185.
12. Пат. 87562 UA : МПК G 01 N 24/10 Спосіб дослідження динамічної поведінки вологи в капілярно-пористих колоїдних матеріалах методом ЕПР-спінових міток під час сушіння [Текст] / Погожих М. І., Ромоданов І. С., Пак А. В., Пак А. О. – заявник та патентовласник ХДУХТ. – № u201310871; заявл. 10.09.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл.№ 3 – 4 с.
13. Пат. 87368 UA : МПК G 01N 13/00, 24/12. Спосіб визначення коефіцієнта самодифузії молекул води у харчових продуктах методом ЯМР з використанням еталонного зразка [Текст] / Торяник О. І., Дьяков О. Г., Чеканов М. А. – заявник та патентовласник ХДУХТ. – №u201307754; заявл. 18.06.2013; опубл. 10.02.2014, Бюл. №3 – 4 с.
14. Погожих, М. І. Дослідження системної вологи крохмалю зернових культур методом ЕПР [Текст] / М. І. Погожих, А. О. Пак, А. В. Пак, М. В. Жеребкін // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т 5, № 6 (59). – С. 62–66. – Режим доступа: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/4594/4255>

Представлено аналіз експериментальних даних щодо формування міжфазних адсорбційних шарів в пінах і емульсіях. Визначено вид та концентрації поверхнево-активних речовин, що дозволяють регулювати міцність міжфазних адсорбційних шарів в дисперсних системах на основі сухого знежиреного молока. Визначено раціональний склад суміші поверхнево-активних речовин, який регулює міцність міжфазних адсорбційних шарів, що дозволяє отримати піноемульсійні системи з високою піноутворюючою здатністю, стійкістю піни, пластичністю

Ключові слова: піна, емульсія, стійкість, міжфазний адсорбційний шар, піноемульсійна система, поверхнево-активна речовина

Представлен анализ экспериментальных данных формирования межфазных адсорбционных слоев в пенах и эмульсиях. Определен вид и концентрации поверхностно-активных веществ, позволяющих регулировать прочность межфазных адсорбционных слоев в дисперсных системах на основе сухого обезжиренного молока. Определен рациональный состав смеси поверхностно-активных веществ, который регулирует прочность межфазных адсорбционных слоев, что позволяет получить пеноэмульсионные системы с высокой пенообразующей способностью, стойкостью пены, пластичностью

Ключевые слова: пена, эмульсия, стойкость, межфазный адсорбционный слой, пеноэмульсионная система, поверхностно-активное вещество

УДК 664.3.032:544.77.051
DOI: 10.15587/1729-4061.2014.28009

ВИВЧЕННЯ МІЖФАЗНИХ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРІВ З МЕТОЮ РОЗРОБКИ ТЕХНОЛОГІЇ МОЛОЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ

С. Б. Омельченко
Здобувач*

E-mail: gonch_sveta@mail.ru

А. Б. Горальчук

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: abgora@gmail.com

*Кафедра технології харчування

Харківський державний

університет харчування та торгівлі

вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

1. Вступ

Висока конкуренція серед виробників кондитерських виробів визначає високі вимоги до якості продукції при одночасному зниженні собівартості і збільшенні терміну придатності.

На сьогодні виробництво оздоблювальних напівфабрикатів для оздоблення кондитерських виробів