

13. Методи технохимического контроля в виноделии. Серия науч.-техн. лит. по виноделию [Текст] / под ред. В. Г. Гержиковой. – Симферополь: Таврида, 2009. — 304 с.
14. Color density and tint of red, white and rose wines [Electronic resource] / Analytic Jena AG. – Available at: [http://www.analytik-jena.de/fileadmin/content/pdf\\_padb/pdf\\_app/UV\\_ALL\\_06\\_09\\_e.pdf](http://www.analytik-jena.de/fileadmin/content/pdf_padb/pdf_app/UV_ALL_06_09_e.pdf) – 2009. – Title from the screen.
15. Тенетка, А. І. Колір – один із основних показників якості рожевих столових вин [Текст] / А. І. Тенетка, М. В. Білько, В. В. Ларін // Сборник научных трудов НИВиВ «Магарач» «Виноградарство и виноделие». – 2011. – Т. XII, Ч. 2. – С. 95–97.

*Термоциклуванням досліджували зміни структури та вологоутримуючу здатність зразків пектинових гелів з різним рецептурним складом за допомогою диференціально-сканувальної калориметрії, циклічно нагріваючи їх та заморожуючи.*

*Доведено вплив основних рецептурних компонентів на збільшення кількості зв'язаної води, стійкість структури та тривалість гелеутворення в пектинових гелях, що відбуваються під час нагрівання та заморожування*

*Ключові слова: термоциклування, теплова деструкція, гелеутворення, структурування, фазові переходи*

*Термоциклированием исследовали изменения структуры и влагоудерживающую способность образцов пектиновых гелей с различным рецептурным составом с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии, циклически нагревая их и замораживая.*

*Доказано влияние основных рецептурных компонентов на увеличение количества связанной воды, устойчивость структуры и продолжительность гелеобразования в пектиновых гелях, происходящих во время нагрева и замораживания*

*Ключевые слова: термоциклирование, тепловая деструкция, гелеобразование, структурирование фазовые переходы*

УДК 664.292

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.37358

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ЗМІН ФОРМИ ЗВ'ЯЗКУ ВОЛОГИ В ПЕКТИНОВИХ ГЕЛЯХ МЕТОДОМ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНО-СКАНУВАЛЬНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ

**І. О. Крапивницька**

Кандидат технічних наук, доцент  
Кафедра технології цукру і підготовки води  
Національний університет харчових технологій  
вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01033  
E-mail: eos\_irina@mail.ru

**В. О. Потапов**

Доктор технічних наук, професор  
Кафедра холодильної та торгової техніки  
Харківський університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051  
E-mail: potapov@bigmir.net

**П. В. Гурський**

Кандидат технічних наук, доцент, професор  
Кафедра обладнання та інжинірингу  
переробних і харчових виробництв  
Харківський національний технічний  
університет сільського господарства ім. П. Василенка  
вул. Артема, 44, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: gurskiy\_peter@mail.ru

**Ф. В. Перцевой**

Доктор технічних наук, професор  
Кафедра технології харчування  
Сумський національний аграрний університет  
вул. Кірова, 160, м. Суми, Україна, 40021

### 1. Вступ

Пектинові речовини містяться у всіх вищих рослинах, входять до складу клітинних стінок, серединних пластинок та цитоплазми рослинних клітин. Вміст пектинових речовин та їх хімічний склад не однакові у різних видів рослин, їх складових, тканин і залежить

від метеорологічних умов вирощування, географічної зони, сорту, періоду розвитку і віку рослин [1–7].

Пектини входять до складу великої групи гліканогалактуронанів, кислих рослинних полісахаридів, основний карбоновий ланцюг який складають 1, 4 – зв'язані залишки α, D – галактуронові кислоти [1, 2, 4]. Пектинові речовини включають протопектин, пек-

тинові полісахариди і супутні арабінани, галактани і арабіногалактани [7].

## 2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

Вода – це важлива речовина у харчових продуктах, оскільки обумовлює їх 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 [8–10]. Проте масова частка вологи вказує на кількість вологи, але не характеризує її відношення до хімічних, біохімічних і мікробіологічних змін в продукті.

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 [10, 11].

Тому в технології продуктів харчування поряд з такою характеристикою як загальна вологість виділяють не менш важливі показники зв'язаної вологи, вологоутримуючої та вологовиділяючої здатності. Одним з впливових чинників у забезпеченні стійкості гелевої системи під час зберігання є співвідношення вільної і зв'язаної вологи, що часто є домінуючим показником, який характеризує технологічну, товарознавчу та мікробіальну стабільність продуктів [12].

Але чіткого розділу між цими поняттями не існує, тому що зв'язана вода може мати широкий спектр “зв'язаності” [9–12]. Так вода в харчових продуктах може знаходитися 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) [10];
- визначення незамерзаючої води методом ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) [12].

Фізико-хімічні властивості комерційних пектинів залежать від їх молекулярної маси і ступеню етерифікації. Ступінь етерифікації визначається кількістю молей метанола на 100 моль галактуронової кислоти [6]. Пектини з високим ступенем метоксилювання містять більше 50 % етерифікованих залишків галактуронану. Низькоетерифіковані пектини мають нижчий ступінь етерифікації і містять менше ніж 50 % етерифікованих залишків. Обидві групи пектинових полісахаридів утворюють гелі, але при різних умовах: для низькоетерифікованих пектинів потрібні низькі значення рН середовища або присутність іонів кальцію, а для високоетерифікованих пектинів гелеутворення відбувається за рахунок водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій.

Пектинові гелі використовуються в харчових продуктах, що піддаються термообробці – для начинки хлібобулочних виробів, для виробництва мармеладних виробів, для приготування напівфабрикатів з наступним шокним заморожуванням та відтаю-

ванням. Тому великого наукового інтересу набувають дослідження змін вологоутримуючої здатності та структури пектинових гелів [7], що відбуваються в діапазоні температур від  $-18^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$ , які можуть суттєво вплинути на кінцеву якість готового продукту. Ці дослідження здійснювали за допомогою методу диференціально-сканувальної калориметрії.

## 3. Мета і задачі дослідження

Метою досліджень було визначення впливу лимонної кислоти та цитрату кальцію на процес структурування та зміну вологоутримуючої здатності пектинових гелів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- встановлення механізму зв'язування води в модельних гелях високо етерифікованого та низькоетерифікованого пектину яблучного;

- дослідження впливу лимонної кислоти та цитрату кальцію на кінетику “зв'язування” води на тривалість гелеутворення.

Об'єктом дослідження були гелі пектинів, до складу яких входили:

- зразок № 1 – пектин яблучний високоетерифікований зі ступенем етерифікації  $E=58-60\%$  (повільної швидкості гелеутворення) – 1,0 г, цукор – 65 г, лимонна кислота – 0,8 г;

- зразок № 2 – пектин яблучний високоетерифікований зі ступенем етерифікації  $E=58-70\%$  (високої швидкості гелеутворення) – 1,0 г, цукор – 65 г, лимонна кислота – 0,8 г;

- зразок № 3 – пектин яблучний низькоетерифікований зі ступенем етерифікації  $E=32-36\%$  – 1,0 г, цукор – 65 г, лимонна кислота – 0,8 г, цитрат кальцію – 30 мг.

## 4. Матеріали та методи дослідження впливу модифікаторів на структурування та зміну вологоутримуючої здатності пектинових гелів

Дослідження стану води проводили методом ДСК на мікрокалориметрі ДСМ-2М. Принцип методу термоциклування полягає в наступному. Зразки, маса яких не вище 10 мг, герметично закривали у калориметричні контейнери та поміщали у вимірювальний блок приладу, де відбувається охолодження із швидкістю  $6^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . до температури  $0^{\circ}\text{C}$ . За даної температури зразок витримували протягом 5...10 хв для встановлення теплової рівноваги, після чого проводили нагрівання із швидкістю  $6^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . до температури  $90^{\circ}\text{C}$ . 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  $2-5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ . у температурному інтервалі  $0-100^{\circ}\text{C}$ . Точність зміни температури становила  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .

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.

Диференціальний тепловий ефект при термоциклуванні  $\Delta Q$  розраховувався з рівняння балансу:

$$\Delta Q = Q_+ - Q_- , \tag{1}$$

де  $Q_+$  – теплота, поведена до зразка при нагріванні,  $Q_-$  – теплота, відведена від зразка при охолодженні.

Кількість теплоти розраховувалася по площі під кривою сигналу ДСК:

$$Q_{\pm} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} Y(\tau) d\tau , \tag{2}$$

де  $Y(x)$  – сигнал ДСК у відносних одиницях,  $\tau_1$  – час початку циклу, відповідний до температури  $t_1$ ,  $\tau_2$  – час закінчення циклу, відповідний до температури  $t_2$ .

ДСК видає не скоригований сигнал, який є пропорційний тепловим змінам, що відбуваються в досліджуваних зразках (рис. 1, а) відносно еталону, для якого відомі теплофізичні властивості (базовий сигнал).

Отримані результати досліджень для аналізу представляли у вигляді графіку диференціального сигналу (рис. 1, б).

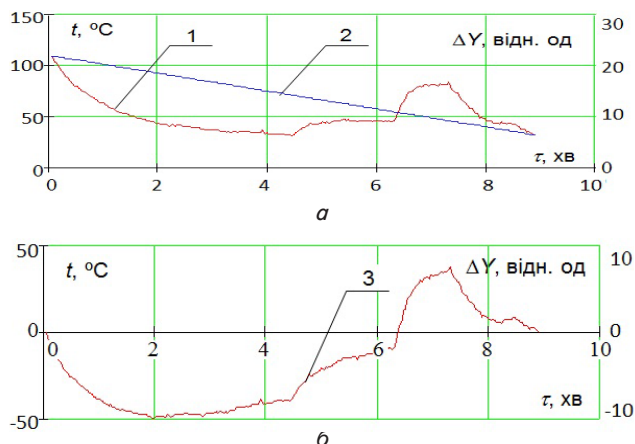


Рис. 1. Сигнали ДСК: а – нескоригований сигнал ДСК: 1) вихідний ДСК сигнал, 2) базова лінія; б – скоригований сигнал ДСК: 3) диференціальний ДСК сигнал

Графік диференціального сигналу (рис. 1, б) розраховувався як різниця між вихідним сигналом ДСК і базовою прямою лінією сигналу еталону, що з'єднує початкову й кінцеву точку сигналу по температурі циклу.

### 5. Результати досліджень властивостей пектинових гелів

Результати експериментальних досліджень залежності диференціального сигналу ДСК від зміни температури зразка для пектинових гелів наведені на рис. 2–4.

Зразки № 1 і № 2 (рис. 2, 3) мають позитивний тепловий ефект, відповідно  $\Sigma \Delta Q_1 = 252$ ,  $\Sigma \Delta Q_2 = 353$  (табл. 1). Це вказує на незавершеність процесу струк-

турування в процесі термоциклування, що зумовлюється руйнуванням водневих зв'язків та гідрофобних взаємодій в гелях високоетерифікованих пектинів. Характер сигналів ДСК свідчить про те, що при нагріванні підводиться більше теплоти, ніж виділяється при охолодженні ( $Q_+ > Q_-$ ), тобто додаткова теплота витрачається на фазові переходи, що передують структуроутворенню системи.

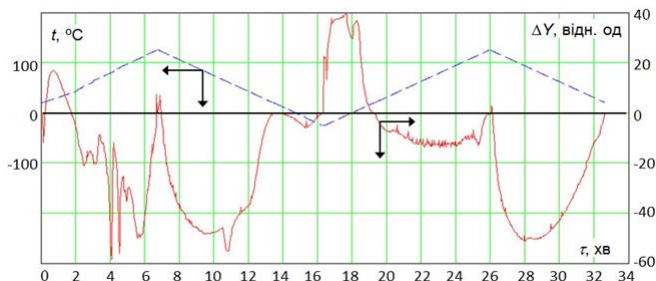


Рис. 2. Залежність диференціального сигналу ДСК зразка 1 від термоциклування

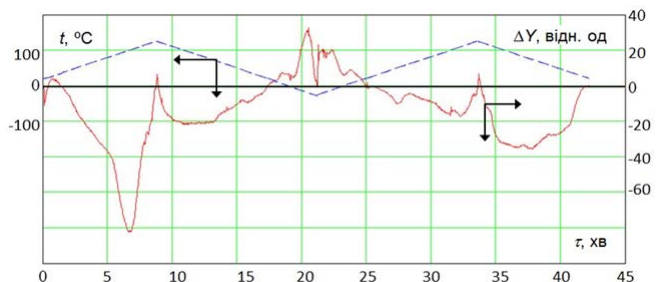


Рис. 3. Залежність диференціального сигналу ДСК зразка 2 від термоциклування

У той же час є відмінність у протіканні першого етапу термоциклування цих зразків. У зразка № 1 пектину високоетерифікованого ( $E=58-60\%$ ) переважає процес теплової деструкції, в якому кількість гідрофобних взаємодій менша, а в зразка № 2 у циклі 1 переважає процес структурування за рахунок більшої кількості гідрофобних взаємодій між метоксильованими групами пектину із ступенем етерифікації  $E=68-70\%$ .

Результати розрахунків теплових ефектів при термоциклуванні досліджених зразків наведені у табл. 1.

Результатами термоциклування зразка № 3 (рис. 4) підтверджено термічну стійкість даного пектинового гелю.

Встановлено, що термоциклування зразка № 3 гелю з пектину низько-етерифікованого ( $E=32-36\%$ ) відрізняється від зразків № 1 та № 2 (рис. 4) тим, що спостерігається повторення форми сигналу для кожного циклу зміни температури. Це може свідчити про підвищену термічну стійкість даного гелю. Сумарне значення теплового ефекту для цього зразка має найбільше негативне значення ( $\Sigma \Delta Q_3 = -519$ ) (табл. 1), яке вказує на те, що при охолодженні зразка відбирається теплоти більше, ніж передається при його нагріванні. Ця додаткова енергія виділяється в процесі структурування гелю при його охолодженні. Про термічну стійкість даного зразка говорить і практично нульовий тепловий ефект у циклі 2 заморожування-розморожування ( $\Delta Q = -1$ ).

Таблица 1

## Теплові ефекти при термоцикуванні досліджених зразків

Цикл		1		2		3		SDQ, відн.од
Зразок 1	$t_1...t_2, ^\circ\text{C}$	20...125	125...20	20...-43	-43...20	20...125	125...20	
	$Q_i$ , відн.од	752	795	282	357	908	688	
	$DQ$ , відн.од	-43		75		220		
Зразок 2	$t_1...t_2, ^\circ\text{C}$	20...125	125...20	20...-25	-25...20	20...125	125...20	353
	$Q_{\pm}$ , відн.од	-56	-194	1	65	61	-92	
	$DQ$ , відн.од	138		64		153		
Зразок 3	$t_1...t_2, ^\circ\text{C}$	20...125	125...20	20...-35	-35...20	20...125	125...20	-519
	$Q_{\text{эф}}$ , отн.ед	1135	1561	306	305	1480	1572	
	$DQ$ , відн.од	-426		-1		-92		

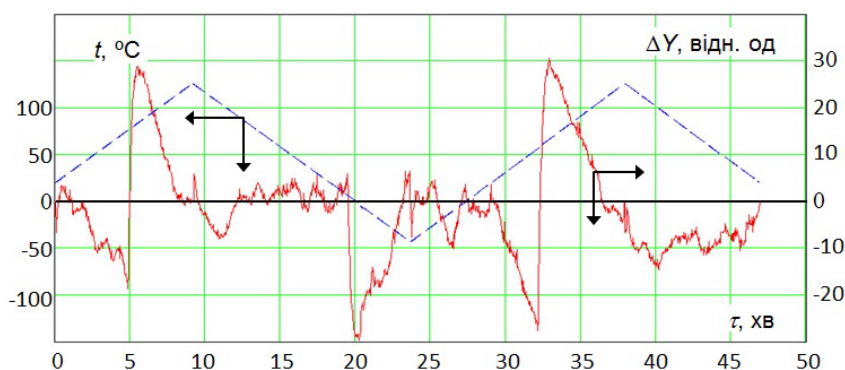


Рис. 4. Залежність диференціального сигналу ДСК зразка 3 від термоцикування

Важливою особливістю отриманих результатів досліджень зразків № 1, № 2 і № 3 є те, що тільки для зразка № 3 в третьому циклі триває процес структуроутворення ( $\Delta Q = -92$ ), тоді як в інших зразках при повторному термоцикуванні переважають теплові процеси фазових переходів, що передують структуроутворенню системи ( $\Delta Q > 0$ ).

## 6. Висновки

Представлені експериментальні дані дозволяють зробити наступні висновки.

Для зразків № 1, 2 (рис. 2, 3) гелів високоетерифікованих пектинів характерна незворотність процесу ге-

леутворення-плавлення, при якому після всіх циклів термоцикування структура не відновлюється (сигнал ДСК змінює свою форму протягом усього часу спостереження).

В зразках № 1, 2 у циклі заморожування-розморожування спостерігається позитивний тепловий ефект  $\Delta Q = 50...75$ . Це означає, що в цих зразках при охолодженні й заморожуванні продовжується процес структурування за рахунок зменшення внутрішньої енергії, що викликає додаткове зниження температури зразка, а отже, вимагає меншого теплового потоку від зразка до термостата калориметра. При подальшому розморожуванні й нагріванні до  $t = 20^\circ\text{C}$  на плавлення структури цих зразків потрібна додаткова зовнішня енергія ( $Q_+ > Q_-$ ).

Як виключення становить зразок № 3 (рис. 4), де спостерігається повторення форми сигналу для кожного циклу зміни температури. Це може свідчити про підвищену термічну стійкість даного гелю низькоетерифікованого пектину ( $E = 32-36\%$ ), що зумовлено утворенням іонних зв'язків між дисоційованими карбоксильними групами та іонами кальцію та кооперативних зв'язків між іонами металу та лігандами галактуронової кислоти. В останній колонці табл. 1 наведе-

не сумарне значення теплового ефекту, яке для цього зразка має найбільше значення ( $\Sigma \Delta Q_3 = -519$ ). Негативне значення вказує на те, що при охолодженні зразка відбирається теплоти більше, ніж передається при його нагріванні. Ця додаткова енергія виділяється в процесі структурування гелю при його охолодженні. Про термічну стійкість даного зразка говорить і практично нульовий тепловий ефект у циклі 2 заморожування-розморожування ( $\Delta Q = -1$ ).

Також важливим є те, що тільки в зразка № 3 в третьому циклі триває процес структуроутворення ( $\Delta Q = -92$ ), тоді як в інших зразків при повторному термоцикуванні переважають теплові процеси фазових переходів, що передують структуроутворенню системи. ( $\Delta Q > 0$ ).

## Література

1. Костенко, Т. И. Пектин. Применение пектина [Текст] / Т. И. Костенко, В. В. Нелина, Л. В. Донченко, Н. С. Карпович. – К : Пектин, 1992. – 51 с.
2. Аймухамедова, Г. Б. Свойства и применение пектиновых сорбентов [Текст] / Г. Б. Аймухамедова, Д. Э. Алиева, Н. П. Шелухина. – Фрунзе: Илим, 1984. – 131 с.
3. Карпович, Н. С. Проблемы производства пектина [Текст] / Н. С. Карпович, Е. В. Яровая, Г. С. Мельник, И. А. Крапивницкая // Пищевая и перерабатывающая промышленность. – 1988. – № 5. – С. 2–3.
4. Андреев, В. В. Способы получения и применения различных типов яблочного пектина [Текст] / В. В. Андреев, И. В. Науменко, Л. П. Паршакова // ЦНИИТЭИпищепром: Серия 4 (обзорная информация). – 1981. – Вып. 16. – 31 с.
5. Бачурская, Л. В. Пищевые концентраты [Текст] / Л. В. Бачурская, В. Н. Гуляев. – М. : Пищевая промышленность, 1976. – 336 с.



6. Гулый, И. С. Пектин. Производство пектина и пектиновых экстрактов [Текст] / И. С. Гулый, Л. В. Донченко, В. В. Нелина, Н. С. Карпович. – К.: Ассоциация «Пектин», 1992. – 56 с.
7. Нелина, В. В. Физико-химические свойства пектиновых веществ. Разработка и совершенствование технологий пектина и пектинопродуктов [Текст] / В. В. Нелина. - Краснодар : Кубанский государственный аграрный университет, 1996. – 102 с.
8. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина; 2-е изд. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.
9. Вода в пищевых продуктах [Текст] / под ред. Р. Б. Дакуорта; пер. с англ. Р. Н. Евтеевой, Г. Е. Русановой. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.
10. Нечаев, А. П. Пищевая химия: Учебник для студентов вузов [Текст] / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова; Нечаев, А. П.; 2-е издание, перер. и испр. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с.
11. Франке, Ф. Вода и водные растворы при температуре ниже 0 °С [Текст] / Ф. Франке. – Киев.: Наук, думка, 1985. – 338 с.
12. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР [Текст] / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – 163 с.

*Проведені визначення термогравіметричних показників та диференціально термічний аналіз нативних та екструдованих видів кукурудзяного, пшеничного, картопляного і тапіокового крохмалю. На основі аналізу даних здійснено порівняльну характеристику кількості адсорбційно та капілярно зв'язаної вологи досліджуваних зразків. Вивчено вплив процесу екструдвання та наявності кристалічних структур крохмалю на енергію зв'язку вологи*

*Ключові слова: термогравіметричний аналіз, екструзія, структура крохмалю, адсорбована волога, енергія активації*

*Проведены определения термогравиметрических показателей и дифференциально термический анализ нативных и экструдированных видов кукурузного, пшеничного, картофельного и тапиокового крахмала. На основе анализа данных осуществлена сравнительная характеристика количества адсорбционно и капиллярно связанной влаги исследуемых образцов. Изучено влияние процесса экструдирования и наличия кристаллических структур крахмала на энергию связи влаги*

*Ключевые слова: термогравиметрический анализ, экструзия, структура крахмала, адсорбционная влага, энергия активации*

УДК 637.34

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.33116

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРУДОВАНИХ ТА НАТИВНИХ ВИДІВ КРОХМАЛЮ

**В. Я. Пічкур**  
Аспірант\*

E-mail: pichkurvitaly@ukr.net

**М. М. Лазаренко**

Кандидат фізико-математичних наук\*\*\*

E-mail: maxs@univ.kiev.ua

**О. М. Алексєєв**

Кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник\*\*\*

E-mail: Alan@univ.kiev.ua

**В. М. Ковбаса**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*

**М. В. Лазаренко**

Кандидат фізико-математичних наук, доцент

Кафедра фізики\*\*

\*Кафедра хлібопекарських і кондитерських виробництв

\*\*Національний університет харчових технологій

вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

\*\*\*Кафедра молекулярної фізики

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, м. Київ, Україна, 01033

### 1. Вступ

Сучасна харчова промисловість виробляє велику кількість різноманітних продуктів харчування. Широкої популярності набувають вироби готові до вживання або ж ті, тривалість приготування яких зведена до мінімуму. Одним із ефективних методів отримання таких виробів, в асортимент яких входять сухі сніданки, снеки, кукурудзяні палички, зернові пластівці, набухаючі види крохмалю є процес екструзії, в основі якого лежить високотемпературна,

короткочасна гідротермічна та механічна обробка сировини.

Основною складовою наведених продуктів харчування є крохмаль, який буде визначати режими проведення технологічних параметрів виробництва та показники якості готових продуктів. Основними технологічними властивостями екструдатів на основі крохмалю є здатність набухати та розчинятись за кімнатних температур, проте в залежності від вихідної сировини та умов обробки кінцеві показники будуть відрізнятись [1].