

Стаття присвячена дослідженню фазових переходів та стану води при температурах нижче 0 °С в тістових напівфабрикатах з рослинними добавками. Методом диференціальної скануючої калориметрії і ядерного магнітного резонансу досліджено кінетику кристалізації льоду, фазові переходи і склування води, а також експериментально визначено кількість води і її рухливість

Ключові слова: тістові напівфабрикати, заморожування, фазові переходи, склування, ЯМР, ДСК, холодильне зберігання

Статья посвящена исследованию фазовых переходов и состояния воды при температурах ниже 0 °С в тестовых полуфабрикатах с растительными добавками. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии и ядерного магнитного резонанса исследована кинетика кристаллизации льда, фазовые переходы и стеклование воды, а также экспериментально определено количество воды и ее подвижность

Ключевые слова: тестовые полуфабрикаты, замораживание, фазовые переходы, стеклование, ЯМР, ДСК, холодильное хранение

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТЕСТОВЫХ ПОЛУФАБРИКАТАХ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОВОЩНОГО СЫРЬЯ

А. Н. Одарченко

Доктор технических наук, доцент*

E-mail: laboratory119@mail.ru

А. А. Сергиенко*

E-mail: laboratory119@mail.ru

*Кафедра товароведения, управления качеством и экологической безопасности
Харьковский государственный
университет питания и торговли
ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051

1. Введение

Хлеб и хлебобулочные изделия относятся к традиционным и важнейшим продуктам питания человека. Современное общество предъявляет определенные требования к ассортименту и качеству хлебобулочных изделий. Особым спросом пользуются продукты питания, имеющие профилактическую направленность. К подобным продуктам можно отнести хлебобулочные изделия с использованием различных растительных добавок, содержащих широкий спектр углеводов, азотистых веществ, глюкозидов, витаминов, минеральных солей, органических кислот, дубильных и ароматических веществ. Немаловажную роль играет также способ переработки и хранения полученных полуфабрикатов. Одной из перспективных технологий в хлебопекарной промышленности является технология приготовления хлебобулочных изделий из замороженных полуфабрикатов. Несмотря на это, до сих пор имеются лишь немногочисленные работы, посвященные совершенствованию данной технологии по производству хлебобулочных изделий из пшеничной муки.

В последнее десятилетие в экономически развитых странах быстрое замораживание утвердилось как промышленный метод, обеспечивающий длительное хранение замороженных полуфабрикатов хлебопекарного производства и получаемых из них готовых изделий. В частности, широкое распространение получила технология приготовления хлебобулочных изделий из замороженных пшеничных полуфабрикатов, которая

в настоящее время реализуется в хлебопекарной промышленности и системе общественного питания [1].

2. Анализ последних исследований и постановка проблемы

В отечественной и зарубежной литературе весьма немного сведений о влиянии замораживания, хранения и размораживания на пищевую ценность хлебобулочных изделий, получаемых из замороженных полуфабрикатов. Такая ситуация сложилась в мире несмотря на то, что существует довольно высокий интерес исследователей к изучению процессов замораживания различных пищевых продуктов, хранения их в замороженном состоянии и оттаивания. Важное место в таких исследованиях занимает изучение состояния воды в замороженных продуктах, поскольку метод замораживания во всем мире является основным для длительного хранения пищи [2].

Исследования последних лет направлены на установление влияния вязкости жидкой фазы в сконцентрированных замораживанием растворах на их товароведные качества. С увеличением вязкости при низких температурах в замороженной еде аморфные жидкие домены переходят в состояние стекла, что приводит к существенному снижению диффузии и увеличению времени, в течение которого пищевые продукты сохраняют свою стабильность [3–5].

Данные о формировании стекла в замороженных пищевых продуктах позволяет правильно выбрать

температуру их хранения, создавать пищевые продукты с высокой температурой стеклоперехода, снижая молекулярную диффузию и увеличивать время стабильного хранения замороженной пищевой продукции [6].

Тот факт, что данная проблема слабо разработана в отношении замороженных хлебобулочных изделий и полуфабрикатов, определяет актуальность данной работы.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы было исследование процессов фазовых переходов и стеклования воды в тестовом полуфабрикате с добавлением растительной добавки при замораживании и нагревании, а также изучение физического состояния воды при температурах ниже 0 °С.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- исследовать при помощи дифференциального сканирующего калориметра диапазоны плавления и стеклования свободной и связанной воды в тестовых полуфабрикатах;

- исследовать состояние воды в тестовых полуфабрикатах методом ядерного магнитного резонанса;

- определить как влияет внесение растительных добавок в рецептуру тестовых полуфабрикатов на состояние воды в продукте.

4. Определение диапазонов плавления, стеклования и подвижности влаги с тестовых полуфабрикатах

В качестве предмета исследования были использованы свежеприготовленные и предварительно замороженные тестовые заготовки. Исследования фазовых переходов и стеклования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре, разработанном и изготовленном в ИПКиК НАН Украины [7]. Данный прибор, согласно классификации Уэндланта, можно отнести к приборам типа «ДСК» (ДТА) [8]. Принцип работы такого калориметра основан на регистрации тепловых потоков, поступающих в образец в процессе его непрерывного нагрева [8]. В отличие от обычного ДТА, здесь регистрируется интегральный тепловой поток одновременно во многих точках вне образца. Особенностью данного калориметра является то, что его рабочую камеру можно предварительно охладить до любой заданной температуры в диапазоне 273–77 К, затем поместить в ячейку образец, который был заранее охлажден с любой требуемой скоростью. Это позволяет исследовать образцы, охлажденные с высокими скоростями (15–16,7 К/с и более).

Блок-схема основных узлов данного калориметра представлена на рис. 1. Главными его элементами являются ячейки с термочувствительными датчиками 1–4, устройства для регулирования температуры по заданной программе и ее регистрации, устройства для усиления и регистрации сигналов. Четыре термочувствительных датчика позволяют исследовать

одновременно два образца по дифференциальному методу. Подробное описание установки, ее калибровки и работы дано в [9].

Калибровку системы измерения температуры проводили, используя в качестве реперных точек известные значения температур фазовых переходов чистых веществ. Для поверки при низкой температуре использовали КНРО₄ (121,96 К, инверсия), гексан (177,9 К, плавление), хлороформ (209,7 К, плавление), ртуть (234,4 К, плавление), лед (273,15 К, плавление). Погрешность измерения температуры составляла ±0,5 К.

Образцы теста массой около 1000 мг помещали в тонкостенный стакан из нержавеющей стали с толщиной стенок 0,1 мм и закрывали крышкой. Охлаждение образцов проводили путем погружения в жидкий азот со средней скоростью охлаждения 3,3 К/с. Температуры фазовых переходов определяли на основании термограмм, полученных при нагреве со скоростью $8,3 \times 10^{-3}$ К/с в диапазоне температур 123–283 К. Интерпретацию термограмм проводили, как описано в работах [9, 10].

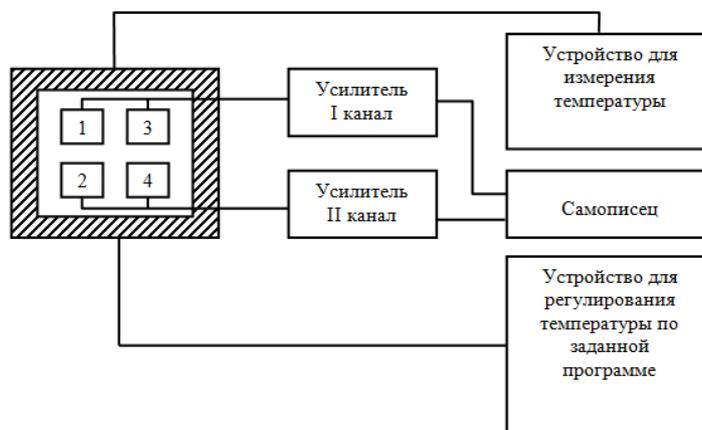


Рис. 1. Блок-схема дифференциального сканирующего калориметра: 1-4 – ячейки с термочувствительными датчиками

С целью определения температуры плавления теста в процессе нагрева, снимали термограммы, как свежеприготовленных образцов, так и предварительно подвергнутых замораживанию – оттаиванию. На (рис. 2) в качестве примера приведены ДСК-термограммы теста без добавок (контроль) и с добавками хурмы и перца. Видно, что на термограммах зарегистрирован эндотермический пик (2), соответствующий плавлению водного компонента образца и размытый эндотермический пик (1) – плавлению связанной воды. Можно отметить, что интенсивность пика плавления 2 зависит от количества вносимой воды в замес. Это количество воды определяет влажность, консистенцию теста, его физические свойства, а также другие показатели. Вода способствует набуханию коллоидов муки, растворению составных частей муки и кристаллического сырья, вносимого в тесто.

На рис. 2 представлены термограммы ДСК тестовых полуфабрикатов. Видно, что на термограммах зарегистрирован эндотермический пик (2), соответствующий плавлению водного компонента образца и размытый эндотермический пик (1) – плавлению связанной воды. Можно отметить, что интенсивность

Таблица 1

Значения температур плавления свободной и связанной воды в образцах теста

Образец	$T_{me1}, ^\circ\text{C}$	$T_{me2}, ^\circ\text{C}$
Тесто (контроль)	$-54,5 \pm 0,2$	$-11 \pm 0,2$
Тесто (замороженное)	$-54,8 \pm 0,2$	$-10 \pm 0,2$
Тесто + хурма (контроль)	$-53,5 \pm 0,2$	$-9 \pm 0,2$
Тесто + хурма (замороженное)	$-54 \pm 0,2$	$-10 \pm 0,2$
Тесто + перец (контроль)	$-54,5 \pm 0,2$	$-13 \pm 0,2$
Тесто + перец (замороженное)	$-57 \pm 0,2$	$-12,5 \pm 0,2$
Тесто + томат (контроль)	$-53,5 \pm 0,2$	$-10 \pm 0,2$
Тесто + томат (замороженное)	$-59 \pm 0,2$	$-12 \pm 0,2$
Тесто + картофель (контроль)	$-54,5 \pm 0,2$	$-11 \pm 0,2$
Тесто + картофель (замороженное)	$-57 \pm 0,2$	$-14 \pm 0,2$

пика плавления 2 зависит от количества вносимой воды в замес. Это количество воды определяет влажность, консистенцию теста, его физические свойства, а также другие показатели. Вода способствует набуханию коллоидов муки, растворению составных частей муки и кристаллического сырья, вносимого в тесто.

Плавление водного компонента образца (рис. 2, пик 2) наблюдается в достаточно широком интервале температур с наличием большого предплавления, что указывает на высокую вязкость образца.

Плавление связанной воды (рис. 2, пик 1) в основном регистрируется в температурном диапазоне $-40 \div -65 ^\circ\text{C}$. Плавление связанной воды, скорее всего, обусловлено наличием белков и крахмала, являющимися основными составными частями пшеничной муки.

Плавление связанной воды наиболее выражено для теста с добавкой хурмы и в меньшей степени в образцах теста с добавкой перца (рис. 2, пик 1). Этот факт может быть обусловлен тем, что в образцах теста с добавкой хурмы присутствуют сахара в большем количестве, чем в контрольном образце теста без добавок хурмы. Сахара оказывают наиболее сильное влияние на набухание коллоидов муки. Молекулы сахарозы связывают и удерживают большое количество молекул воды и тем самым наряду с белками и крахмалом вносят дополнительный вклад в общее количество связанной воды в тесте.

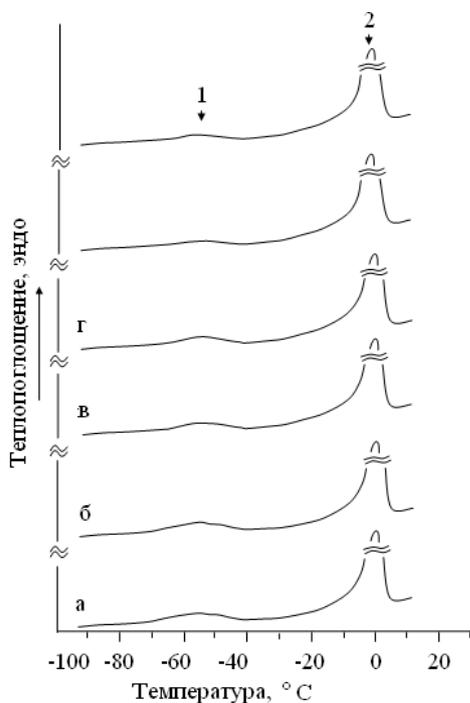


Рис. 2. ДСК термограммы: а – тесто (контроль); б – тесто (заморож.); в – тесто + хурма (контроль); г – тесто + хурма (заморож.); д – тесто+перец (контроль); е – тесто+перец (замор.)

Значения температур плавления свободной и связанной воды для всех исследованных образцов представлены в табл. 1. Предварительное замораживание образцов теста, содержащих томат и картофель, приводит к незначительному снижению температуры плавления свободной воды.

Одним из современных методов исследования состояния воды в пищевых продуктах является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В основе метода лежит утверждение, что величина сигнала спектрометра ЯМР пропорциональна количеству резонирующих ядер в образце [11]. В используемом спектрометре ЯМР резонирующими ядрами являются ядра водорода – протоны. Определив величину сигнала ЯМР можно оценить количество резонирующих ядер и определить содержание воды в образце.

Исследование образцов теста с различными растительными добавками проводилось методом спинового эха ЯМР. Методика проведения данных исследований состояла в следующем: исследуемые образцы помещаются в радиочастотную катушку, которая расположена в постоянном магнитном поле. При подаче радиочастотных импульсов возбуждается система ядерных моментов образца и возникает отклик системы в виде спинового эха. Радиочастотные импульсы вместе со спиновым эхом в виде радиоимпульса поступают на вход приемника установки ЯМР. Принятый сигнал усиливается, и после соответствующего преобразованием отображается на экране компьютера с автоматическим измерением его амплитуды и предварительной статистической обработкой. В данной методике используется метод спинового эха – метод Хана, когда в исследуемый образец подаётся два радиочастотных импульса различной длительности с интервалом τ [11]. После их воздействия в момент времени 2τ наблюдается сигнал эха, амплитуда которого определяется выражением:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right), \quad (1)$$

где τ – интервал между зондирующими импульсами; T_2 – время спин-спиновой релаксации; A_0 – максимальное значение сигнала спинового эха, которое определяется количеством резонирующих ядер, в данном случае количеством молекул воды в исследуемом образце и соответствует значению сигнала эха при $\tau=0$.

Величиной которую необходимо определить из опыта и которые определяют подвижность и состояние воды в исследуемых продуктах являются T_2 . Она характеризует время спин-спиновой релаксации т.е. время которое необходимо для возвращения возмущенной после подачи импульсов системы к её исходному состоянию. Это время определяется условием нахождения ядер водорода в веществе. В вязких системах это время мало, а в достаточно жидких системах оно суще-

ственно выше. Определив величину T_2 можно оценить степень подвижности воды в исследуемых образцах и определить тенденцию её изменения в зависимости от используемой рецептуры.

При проведении исследований время τ выбирается опытным путем. Измерение амплитуды эхо сигнала и его предварительная статистическая обработка проводилось компьютеризованной измерительной системой.

Пример отображения сигнала эхо для различных значений τ на экране компьютера при проведении экспериментов приведен на рис. 3, *a–в*.

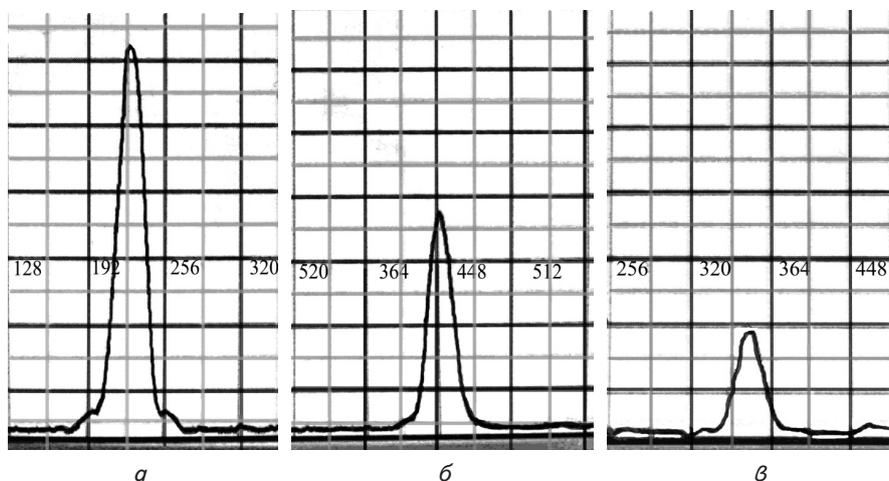


Рис. 3. Отображение сигнала эхо на экране компьютера: *a* – временной диапазон 128–256 с; *б* – временной диапазон 448–520 с; *в* – временной диапазон 256–364 с

На первой осциллограмме приведен сигнал эхо при наименьшем значении τ между зондирующими импульсами. Последняя осциллограмма изображает сигнал эхо при максимальном значении τ между импульсами. Если построить график изменения амплитуды сигнала от времени τ то это будет кривая, монотонно спадающая по экспоненциальному закону.

Учитывая, что выражение (1) нелинейное и непосредственно определение величин A_0 и T_2 из экспериментальных данных вызывает определённые сложности, оценка данных величин проводилась методом нелинейной регрессии на базе стандартных программ пакета Mathcad.

Результаты исследования ЯМР для исследуемых образцов теста приведены в табл. 2.

Таблица 2

Время спин-спиной релаксации образцов теста с растительными добавками

Образец	Время спин-спиной релаксации
Тесто (контроль)	10,6 мс±0,5
Тесто (замороженное)	11,0 мс±0,5
Тесто+хурма (контроль)	12,0 мс±0,5
Тесто+хурма (замороженное)	12,3 мс±0,5
Тесто+перец (контроль)	12,7 мс±0,5
Тесто+перец (замороженное)	13,7 мс±0,5
Тесто+томат (контроль)	11,0 мс±0,5
Тесто+томат (замороженное)	12,0 мс±0,5
Тесто+картофель (контроль)	10,1 мс±0,5
Тесто+картофель (замороженное)	14,9 мс±0,5

Из табл. 2 видно, что время релаксации свежеприготовленных образцов и предварительно замороженных – разные: после предварительного замораживания величина времени релаксации больше. Видно, что наибольшее значение релаксации у образцов предварительно замороженных – с картофелем, а наименьшее – у контрольного образца. Наибольшее значение релаксации у свежемороженых образцов наблюдается у теста с добавлением перечной плазмы, а наименьшее – у образца с картофелем.

Из вышеприведенных данных можно сделать вывод, что все значения примерно равны, т. е. количество воды в них одинаково (предусмотрено рецептурой), а подвижность её разная. Так наибольшей подвижностью воды отличается образец с картофелем, но только после предварительного замораживания. Вероятно, предварительное замораживание обуславливает увеличение подвижности воды в продукте, поэтому во всех образцах это значение больше. Наименьшей подвижностью воды характеризуется свежеприготовленный образец с картофелем. Возможно, картофельный крахмал связывает воду сильнее, чем остальные добавки.

5. Выводы

Таким образом, в работе экспериментально показано следующее:

1. Влияние добавок в тесте на состояние воды и характер фазовых переходов водного компонента в тесте при температуре ниже 0 °С обусловлено дополнительным содержанием сахаров, белков и крахмала, вносимых с добавками. Предварительные циклы замораживания – оттаивания не существенно влияют на характер фазовых переходов водного компонента в тесте, приводя к снижению температуры плавления водного компонента на 1–3 °С в зависимости от вида растительной добавки.

2. Исследовано состояние воды в тестовых полуфабрикатах методом ядерного магнитного резонанса, в процессе которого установлено время спин-спиновой релаксации исследуемых образцов, составляющее для контрольного образца 10,6 мс, для образцов теста с овощными плазмами от 11,0 до 12,7 мс, а для образцов теста с крохмалсодержащим сырьём – от 12,3 до 14,9 мс.

3. Предварительное замораживание увеличивает подвижность воды в образцах, а внесение добавок, которые содержат дополнительное количество сухих веществ по типу коллоидов – уменьшают подвижность воды, что, в свою очередь, обеспечивает лучшую сохранность тестовых полуфабрикатов в процессе холодильного хранения.

Література

1. Лабутіна, Н. В. Повышение эффективности технологии хлебобулочных изделий из замороженных полуфабрикатов с использованием ржаной муки [Текст]: автореф. ... дис. докт. техн. наук / Н. В. Лабутіна. – Москва, 2004. – 50 с.
2. Zhou, Y.-G., Effect of water content on thermal behaviors of common buckwheat flour and starch [Text] / Y.-G. Zhou, D. Li, L.-J. Wang, Y. Li, B.-N. Yang, B. Bhandari, X. D. Chen, Z.-H. Mao // Journal of Food Engineering. – 2009. – Vol. 93, Issue 2. – P. 242–248. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2009.01.021
3. Kontogiorgos, V. Calorimetric and microstructural investigation of frozen hydrated gluten [Text] / V. Kontogiorgos, H. D. Goff // Food Biophysics. – 2006. – Vol. 1, Issue 4. – P. 202–215. doi: 10.1007/s11483-006-9021-4
4. Kilcast, D. Structure in Food: Solid Foods [Text] / D. Kilcast // Abington Hall, Abington, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd. – 2004. – Vol. 2. – P. 537.
5. Roos Y. Phase transitions and transformations in food systems [Text] / Y. Roos; D. L. Heldman, D. B. Lund (Eds.). – In Yandbook of food engineering. Marcel Dekker, New York, 1992. – P. 197–245.
6. Hartley, R. H. M. The unfrozen water content of maximally freeze concentrated carbohydrate solutions: Validity of the methods used for its determination [Text] / R. H. M. Hartley, C. van der Berg, F. Franks // Cryo-Letters. – 1991. – Vol. 12. – P. 113–124.
7. Зинченко, А. В. Исследование низкотемпературных фазовых переходов в водных растворах ПЭГ-400 калориметрическим методом [Текст] / А. В. Зинченко, В. А. Моисеев // Криобиология и криомедицина. – 1979. – Вып. 5. – С. 27–30.
8. Уэндладт, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндладт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
9. Зинченко, А. В. Исследование фазовых переходов и физических состояний водных растворов многоатомных спиртов в диапазоне температур $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Текст]: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук / А. В. Зинченко. – Киев, 1983. – 20 с.
10. Zinchenko, A. V. On phase transitions in the water–ethylene glycol system at subzero temperatures under non-isothermal conditions [Text] / A. V. Zinchenko, V. D. Zinchenko // Cryoletters. – 2001. – Vol. 22. – P. 191–198.
11. Дэрроум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований [Текст] / Э. Дэрроум. – М.: Мир, 1992. – 403 с.

У роботі надано технологію емульсійного соусу з використанням сухого молочно-білкового концентрату зі сколотин із вмістом жиру 30 %. Досліджено тиксотропні властивості розробленого соусу та визначені раціональні терміни його зберігання. Встановлено, що після 24, 72 години та 90 діб зберігання за температури $4\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ емульсійний соус не втрачає здатності до відновлення структури та має тиксотропні властивості

Ключові слова: емульсійний соус, сухий молочно-білковий концентрат зі сколотин, тиксотропія

В работе приведена технология эмульсионного соуса с использованием сухого молочно-белкового концентрата из пахты с содержанием жира 30 %. Исследованы тиксотропные свойства разработанного соуса и определены рациональные сроки его хранения. Установлено, что после 24, 72 часов и 90 дней хранения при температуре $4\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ эмульсионный соус не теряет способности к восстановлению структуры и обладает тиксотропными свойствами

Ключевые слова: эмульсионный соус, сухой молочно-белковый концентрат из пахты, тиксотропия

УДК 664.871: 637.247

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.38083

ДОСЛІДЖЕННЯ ТИКСОТРОПІЇ ЕМУЛЬСІЙНОГО СОУСУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОНЦЕНТРАТУ ЗІ СКОЛОТИН ПРИ ЗБЕРІГАННІ

Т. І. Юдіна

Кандидат технічних наук, доцент

Кафедра технології і

організації ресторанного господарства

Київський національний торговельно-

економічний університет

вул. Кіото, 19, м. Київ, Україна, 02156

E-mail: olegdmu@rambler.ru

1. Вступ

Швидкий розвиток науки і техніки, забруднення навколишнього середовища та урбанізація життя відіграють значну роль у формуванні стереотипу харчу-

вання сучасної людини. Харчові продукти з кожним роком стають більш різноманітними за смаковими властивостями, але менш збалансованими за складом [1]. Тому необхідність удосконалення технології виробництва традиційних продуктів харчування та