

УДК 664.2.03:001.8

# ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМНОЇ ВОЛОГИ КРОХМАЛЮ ЗЕРНОВИХ КУЛЬТУР МЕТОДОМ ЕПР

**М.І. Погожих**

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри\*

Контактний тел.: (057) 349-45-86

E-mail: drpogozhikh@mail.ru

**А.О. Пак**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: (057) 349-45-86

E-mail: pak\_andr@mail.ru

**А.В. Пак**

Кандидат технічних наук\*\*

Контактний тел. (057) 349-45-86

E-mail: pak\_alya@mail.ru

**М.В. Жеребкін**

Здобувач\*

Контактний тел. (057) 349-45-86

E-mail: Zherebkin.maxim@gmail.com

\*Кафедра енергетики та фізики

\*\*Кафедра товарознавства в митній справі

Харківський державний університет харчування та торгівлі  
вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

*Відзначена актуальність розвитку фундаментальних уявлень про форми, структуру та стан води в харчових системах. Обгрунтовано введення для води харчової системи нового терміну «системна вода». Запропоновано для харчових систем створити базу даних за компонентами. Методом ЕПР-спінових міток досліджено кінетику видалення вологи із крохмальної губки з різною мольною концентрацією*

*Ключові слова: системна вода, ЕПР метод*

*Отмечена актуальность развития фундаментальных представлений о форме, структуре и состоянии воды в пищевых системах. Обосновано введение для воды пищевых систем нового термина «системная вода». Предложено для пищевых систем создать базу данных по компонентам. Методом ЭПР-спиновых меток исследована кинетика удаления влаги из крохмальной губки с разной мольной концентрацией*

*Ключевые слова: системная вода, ЭПР метод*

## 1. Вступ

Вода – найбільш поширена рідина на Землі. Вона є основою всіх живих організмів і складає більшу частину маси багатьох харчових продуктів. Зокрема, вода займає 60...95% загальної маси продуктів рослинного та 45...75% продуктів тваринного походження. При цьому вода є одночасно і середовищем, і учасником біохімічних реакцій в продуктах харчування.

Будь-яку харчову сировину або продукти із неї можна представити як систему, що складається із води та, так званих, «сухих речовин». При цьому вода, що утримується системою, має різні форми зв'язку та структуру. Під формою зв'язку в даному випадку розуміється частина від загальної кількості води, яка ідентифікується за феноменологічними ознаками її внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків. Під структурою – частина загальної кількості води, що ідентифікується відносно просторовим розташуванням молей води відносно молей сухих речовин.

Частину води харчового продукту, яка проявляє властивості, відмінні від властивостей об'ємної води

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

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми у загальному вигляді

Найчастіше в товарознавстві, технологіях і процесах обробки харчової сировини та харчових продуктів використовують класифікацію води за фомами зв'язку, введenu ще в 50-их роках минулого століття академіком Ребіндером. Академік Ребіндер, використовуючи основні термодинамічні співвідношення, надав кількісну характеристику енергії зв'язку вологи з матеріалом де в якості єдиного критерію для класифікації форм зв'язку вологи з матеріалом прийнята величина вільної енергії ізотермічного зневоднення. За рахунок зв'язування вологи з матеріалом знижується тиск пари води над його поверхнею – відповідно вільна енергія зменшується. Енергія зв'язку води з матеріалом  $E_b$  за постійної температури  $T$  дорівнює роботі, яку необхід-

но виконати для видалення 1 моля води з матеріалу, та визначається за формулою:

$$E_b = -RT \ln \left( \frac{p_s}{p_m} \right)$$

де  $R$  – універсальна газова стала;  $p_s$  – тиск насиченої пари об'ємної вологи;  $p_m$  – парціальний тиск пари над поверхнею матеріалу;  $T$  – температура системи. За такого критерія зв'язку волога для якої  $p_s = p_m$ , тобто  $E_b = 0$  – «вільна», вся інша вода – «зв'язана».

З іншого боку, виходячи із ЯМР-досліджень, ступінь «зв'язаності» вологи визначають за рухливостю молекул води. 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. Воду також класифікують, виходячи із температури її кристалізації або із величини її діелектричної проникності. Тобто, існує достатньо велика кількість методів дослідження води харчових продуктів, але зміст, який вкладається в поняття «вільна» та «зв'язана» вода визначається в основному самим методом. При цьому необхідно відмітити, що результати отримані із різних джерел, не завжди корелюють між собою.

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», тобто за класичним фізичним визначенням вся волога, яку утримує продукт, є зв'язаною.

Незважаючи на різноманітність методів дослідження вологи та велику кількість отриманої з їх допомогою інформації, зміст понять «вільна» та «зв'язана» вода не досить чіткий, їх роль в матеріалі, абсолютний та відносний вміст досліджуються не повно і не точно. Таким чином, актуальним є розвиток фундаментальних уявлень про форми, структуру та стан води в харчових системах.

### 3. Завдання статті

Завдання поставлене в роботі полягає, по-перше, у ознайомленні спеціалістів харчової галузі з новими підходами у дослідженнях харчової сировини та продуктів, а по-друге, у отриманні нових даних про системну воду крохмалів, які є однією із основних складових харчової рослинної сировини, такої, як, наприклад, круп'яні культури.

### 4. Теоретичні основи дослідження

Основною проведеної роботи є наступні теоретичні дослідження.

Групою науковців Харківського державного університету харчування та торгівлі, які працюють в рамках науково-дослідної роботи № 2-11ФБ (0108U001333) «Дослідження стану та структури вологи в харчових продуктах методами ЯМР та ЕПР спектроскопії», проведено ряд кроків з удосконалення підходів до методів

кількісного та якісного аналізу властивостей води в харчовій сировині та продуктах.

По-перше, 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».

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

$$C_{mole} = \frac{v_s}{v_w} = \frac{v_s^{sol} + v_s^{insol}}{v_w}. \quad (1)$$

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

$$v_w = a_1 v_w + a_2 v_w + \dots + a_n v_w = v_w \sum_{i=1}^n a_i, \quad (2)$$

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

Тоді

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

Якщо в системі вміщується  $k$  «сухих» компонентів:

$$v_s = \sum_{j=1}^k v_s^j. \quad (4)$$

Тоді отримаємо:

$$C_{mole} = \frac{\sum_{j=1}^k v_s^j}{v_w \sum_{i=1}^n a_i}. \quad (5)$$

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:

$$C_{mole} = \frac{v_s}{v_w} = \text{const}. \quad (6)$$

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

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

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:

$$a_i = \frac{\sum_{j=1}^k g_j}{C_{mole}} - \sum_{i \neq j}^n a_i \quad (8)$$

Наступним етапом є створення бази даних для модельних систем, які характеризуються, по можливості, меншою кількістю компонентів та простотою інтерпретації 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. Так, наприклад, якщо це м'ясо, то зразки з нього повинні складатися або лише з кістки, або лише з сухожилля, або лише зі з'єднувальної тканини і таке інше.

Умови для модельних систем, на основі яких створюється база даних наведені в табл. 1.

**Таблиця 1**

**Структура бази даних для модельних систем**

Зразок	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	...	a <sub>n</sub>	g <sub>1</sub>	g <sub>2</sub>	...	g <sub>k</sub>
1	max	min	...	min	max	min	...	min
2	min	max	...	min	min	max	...	min
...	min	min	...	min	min	min	...	min
m	min	min	min	max	min	min	min	max

Кожному зразку такої бази даних буде відповідати k відносних мольних долей k компонентів сухої речовини у системній воді (g<sub>i</sub>) та n мольних долей від загальної кількості системної води з n формами зв'язку з матеріалом (a<sub>i</sub>). Значення відносних мольних долей компонентів сухої речовини у системній воді g<sub>j</sub> визначаються виходячи із хімічного складу зразка, а мольні долі від загальної кількості системної води з i -тою формою зв'язку з матеріалом a<sub>i</sub> – виходячи із експериментальних даних. Під експериментальними даними маються на увазі дані, отримані різними методами дослідження води: низькотемпературним калориметричним, тензометричним, реологічним, ЕПР, ЯМР, диференціально скануючої калориметрії, молекулярної динаміки і таке інше.

Під час використання будь-якого із методів дослідження води є можливість знайти значення мольних долей води A<sub>i</sub>, які представляють собою суму деякої кількості a<sub>i</sub>, тобто загальна кількість води буде мати вигляд:

$$v_w = v_w \sum_{i=0}^n a_i = v_w \left( \sum_{i=0}^l a_i + \sum_{i=1}^s a_i + \dots + \sum_{i=r}^n a_i \right) = v_w (A_1 + A_2 + \dots + A_r) = v_w \sum_{i=0}^r A_i$$

Кількість A<sub>i</sub> визначається методом та методикою дослідження. Наприклад, для калориметричного метода, який базується на визначенні температури кристалізації та кількості теплоти, що виділяється під час даного процесу, з температурою охолодження до -5°C, мольних долей A<sub>i</sub> – всього дві, але для того ж метода за зниження температури кількість A<sub>i</sub> збільшується.

Іншим прикладом визначення A<sub>i</sub> є метод ЕПР-спінових міток. В даному експерименті мітка дає сигнал в залежності від того чи знаходиться вона в розчині, чи випала в осад через перенасиченість розчину. Для такого способу мольних долей A<sub>i</sub> – дві. За допомогою ЕПР методу також досліджують воду за величиною її діелектричної проникності, при цьому кількість A<sub>i</sub> зростає і визначається чутливістю реєструючого приладу.

Методів дослідження води достатньо велика кількість, але набір мольних долей a<sub>i</sub>, які входять до мольних долей A<sub>i</sub>, – різний. При цьому кількість A<sub>i</sub> залежить не тільки від умов експерименту, а і від інтерпретації отриманих результатів.

Використовуючи отриману таким чином базу даних, воду будь-якої харчової сировини або продукту, за умови 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<sub>j</sub> та a<sub>i</sub> для харчового продукту з тим ж величинами із бази даних дає можливість спеціалістам технологам прогнозувати та науково обґрунтовувати функціонально-технологічну роль того чи іншого компонента.

**5. Дослідження системної води крохмалів методом ЕПР-спінових міток**

Історично в Україні склалося так, що найпоширенішою харчовою сировиною є зернові культури, такі як: гречка, пшоно, ячмінь, пшениця. Вони використовуються як самостійно, так і в складі багатьох харчових продуктів. Склад традиційних зернових культур близький. Так вміст жирів коливається від 1,9 до 3,3%, вміст вуглеводів – 66,5 до 67,8%, вміст білків – від 11,5 до 12,6%. При цьому вміст крохмалю складає приблизно 60% від загальної маси сировини. Таким чином на першому етапі дослідження системної води зернових культур досліджували саме властивості крохмалю утримувати вологу.

Зразки готувались наступним чином: заварювали крохмальний клейстер визначеної концентрації, далі ємність з клейстером поміщали в калориметричну камеру з температурою нижче -10°C. В таких умовах зразки витримувались впродовж 24 годин. Після цього їх розморожували і отримували крохмальну губку. Як рідина для заварювання клейстеру використовувався розчин солі MnSO<sub>4</sub>. В дослідженнях використовувались зразки з мольною концентрацією крохмалю, ×10<sup>7</sup> (моль крохмалю)/(моль води): 1,1; 1,9; 4.

Під час досліджень зразки по черзі розміщали в резонатор ЕПР-спектрометра та висушували до рівноважного вологовмісту (≈10%). В процесі сушіння безперервно реєстрували сигнал ЕПР.

Спектр ЕПР спініченого матеріалу складається з двох: спектр, який представляє собою 6 піків однакової ширини, та спектр, який складається із однієї широкої лінії. 6-піковий спектр – це спектр, який дає перехідний іон Mn<sup>2+</sup> солі MnSO<sub>4</sub>, коли він знаходиться в розчині; 1-піковий – відповідає кристалічному стану солі MnSO<sub>4</sub>. Виходячи із цього можна вважати, що площа під 6-піковим сигналом (S<sub>6p</sub>) пропорційна кількості

співів електронів  $Mn^{2+}$ , які знаходяться в розчині, а площа під 1-піковим ( $S_{1p}$ ) – кількості співів електронів  $Mn^{2+}$ , які випали в осад через недостатню кількість розчинника. Таким чином, розраховуючи площі під сигналами в процесі сушіння вологих зразків, можна дослідити процес видалення розчинника із найближчого оточення мітки, тобто іона  $Mn^{2+}$ .

В результаті сушіння  $S_{6p}$  (а) та  $S_{1p}$  (б) змінювались з вологовмістом для зразків з мольною концентрацією:  $\times 10^7$  (моль крохмалю)/(моль води): 1,1; 1,9; 4, як показано, відповідно, на рис.1, 2, 3.

З наведених рисунків видно, що характер кривих для мольних концентрацій крохмалю у губці однаковий. Так для 6-пікового сигналу: по мірі зменшення вологовмісту, відносно початкового,  $S_{6p}$  зменшується до досягнення певних величин вологовмісту, за яких мають місце локальні мінімум та максимум кривої. При подальшому зменшенні вологовмісту локальних екстремумів не має. Для 1-пікового сигналу залежність зворотня.

Кожну із кривих можна розбити на 4 характерні ділянки.

На першій ділянці відбувається інтенсивне видалення вологи з поверхні матеріалу та підігрів зразка сушильним агентом. Через зменшення кількості системної вологи, зменшується кількість солі, яка знаходиться в розчині, результатом чого є зменшення  $S_{6p}$  та збільшення  $S_{1p}$ .

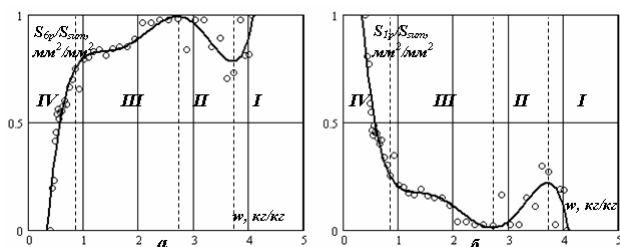


Рис. 1. Площа під 6-піковим (а) та 1-піковим (б) ЕПР-сигналом губки з мольною концентрацією  $1,1 \cdot 10^{-7}$  (моль крохмалю)/(моль води) під час сушіння

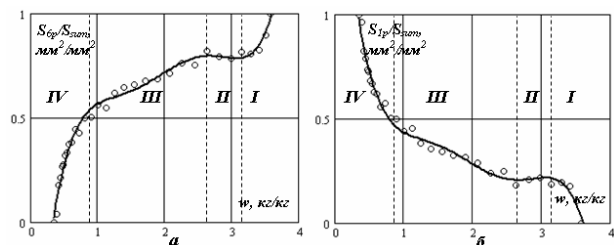


Рис. 2. Площа під 6-піковим (а) та 1-піковим (б) ЕПР-сигналом губки з мольною концентрацією  $1,9 \cdot 10^{-7}$  (моль крохмалю)/(моль води) під час сушіння

На другій ділянці видалення вологи продовжується, але розчинна здатність системної вологи збільшується через підвищення температури і кількість розчиненої солі  $MnSO_4$ , а відповідно і іонів  $Mn^{2+}$  в розчині, зростає. В результаті цього  $S_{6p}$  збільшується, а  $S_{1p}$  – зменшується.

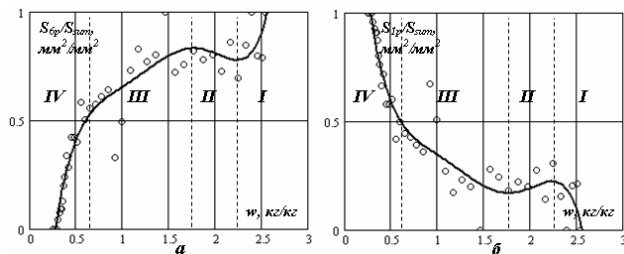


Рис. 3. Площа під 6-піковим (а) та 1-піковим (б) ЕПР-сигналом губки з мольною концентрацією  $4,0 \cdot 10^{-7}$  (моль крохмалю)/(моль води) під час сушіння

Третя ділянка відповідає видаленню вологи змочування:  $S_{6p}$  монотонно зменшується, а  $S_{1p}$  – монотонно збільшується.

На четвертій ділянці відбувається збільшення кута нахилу кривої до осі вологовмісту. Пояснюється це тим, що мітка, тобто іон  $Mn^{2+}$ , є найбільш чутливою до найближчого свого оточення, а оскільки характер кривих стає більш різким, то це свідчить про видалення вологи із макро та мікрокаплярів, а також частини вологи полімолекулярної сорбції.

Оскільки дослідження вологи проводиться у даному випадку непрямим способом, тобто досліджується стан та оточення мітки, то на перших двох ділянках дослідження системної вологи ускладнене зміною розчинності солі  $MnSO_4$ . Таким чином знаходження коефіцієнтів для бази даних, описаної раніше, проводилось лише на третій та четвертій ділянках. Необхідно відмітити, що дослідження проводилось для кожної ділянки окремо, оскільки чутливість мітки на них різна.

ЕПР спектри отримувались під час сушіння вологих зразків, тобто досліджувалась кінетика процесу видалення вологи, тому кількість молів води на третій та четвертій ділянках визначався за формулами:

$$v_{w3}(\tau) = v_{w3}(\tau) \cdot A_{13}(v_{w3}) + v_{w3}(\tau) \cdot A_{23}(v_{w3}),$$

$$v_{w4}(\tau) = v_{w4}(\tau) \cdot A_{14}(v_{w4}) + v_{w4}(\tau) \cdot A_{24}(v_{w3}),$$

де  $A$  з індексом «1» відповідає частині вологи, яка є розчинником, а з індексом «2» частині води яка не розчиняє сіль  $MnSO_4$ .

Коефіцієнти  $A$  є тангенсами кута нахилу апроксимаційних прямих на відповідних ділянках кривих, які описують зміну площі під 6-піковим та 1-піковим ЕПР-сигналами під час сушіння вологого зразка:

$$A_{13} = \operatorname{tg} \alpha_{13}; A_{14} = \operatorname{tg} \alpha_{14};$$

$$A_{23} = \operatorname{tg} \alpha_{23}; A_{24} = \operatorname{tg} \alpha_{24}.$$

Приклад знаходження апроксимаційних прямих наведений на рис.4.

Величини розрахованих коефіцієнтів наведені в таблиці.

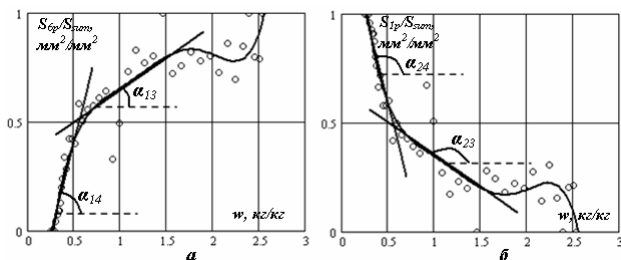
В таблиці наведені лише коефіцієнти з індексом «1», коефіцієнти з індексом «2» мають таке значення з протилежним знаком, оскільки експериментальні дані нормуються на сумарну площу і сума площі під 6-піковим сигналом та площі під 1-піковим сигналом

дорівнює одиниці за будь-якого вологовмісту в процесі сушіння.

**Таблиця 2**

**Значення коефіцієнтів А за різної мольної концентрації крохмалю в зразках**

Концентрація, (моль крохмалю)/(моль води):	A <sub>13</sub>	A <sub>23</sub>
1,1·10 <sup>-7</sup>	0,121	1,439
1,9·10 <sup>-7</sup>	0,164	1,552
4,0·10 <sup>-7</sup>	0,297	1,672



**Рис.4. Приклад знаходження коефіцієнтів А<sub>1</sub> за апроксимаційними функціями**

З наведених в табл. 2 даних видно, що тангенс кута нахилу як третьої, так і четвертої ділянок по мірі збільшення мольної концентрації зростає. По мірі збільшення кількості молекул крохмалю в одиниці

об'єму зразка збільшується площа поверхні отримуваної крохмальної губки, в результаті чого збільшується кількість води моно та полімолекулярної сорбції, а також води мікро та макрокапілярів, а кількість води, яка виконує роль розчинника зменшується. Це свідчить про динамічну поведінку форм води в матеріалі, їх кількість змінюється в залежності від загальної кількості системної води та, очевидно, самого матеріалу та зовнішніх умов.

На наступному етапі дослідження планується провести дослідження кінетики видалення води із тих же зразків у тих же діапазонах вологовмісту, але іншими методами такими як ЯМР та тензометрія; встановити кореляцію між методами визначення структури та форм зв'язку системної води.

**Висновки**

Аналізом літературних джерел встановлена актуальність розвитку фундаментальних уявлень про форми, структуру та стан води в харчових системах.

Обґрунтовано введення для води харчової системи нового терміну «системна вода» та доцільність розрахунку мольних, а не масових концентрацій для складових харчової системи. Запропоновано алгоритм досліджень для наведення кореляційних зв'язків між різними методами вивчення води для створення бази даних, використання якої дозволило б спеціалістам технологам прогнозувати та науково обґрунтовувати функціонально-технологічну роль того чи іншого компонента.

**Література**

1. Погожих, М. І. Методика дослідження стану води в капілярно-пористих колоїдних тілах методом ЕПР-спінових міток [Текст] / М. І. Погожих, І. С. Ромоданов, А. О. Пак // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 2/6 (50). – С. 22–24.
2. Погожих, М. І. Дослідження стану води в області гігроскопічного вологовмісту харчової сировини методом ЕПР-спінових міток [Текст] / М. І. Погожих, І. С. Ромоданов, А. О. Пак // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: Зб. наук. пр. – Харків: ХДУХТ, 2007. – Вип.1 (5). – С. 480-486.

**Abstract**

The amount of the foodstuff moisture, which properties differ from the properties of volume moisture or so-called “free moisture”, is called “bound moisture”.

Despite the variety of methods of moisture testing and great amount of obtained information, the concepts “free” and “bound” moisture are rather vague. Their role in the stuff, the absolute and relative content have not been studied fully and accurately. Thus, the development of fundamental ideas about forms, structure and state of water in food systems is topical problem.

The first task of the work is to familiarize the specialists of food industry with new approaches in the research of edible raw material and products. The second task is to obtain new data on starch moisture, which is one of the main components of vegetable edible raw materials, such as cereals.

New term “system moisture” was introduced for the moisture of feed system. The appropriateness of calculation of mole concentration for the components of feed system was proved. The study algorithm for correlation between different methods of moisture research, to create the database, was suggested. Its usage would allow skilled technologists to predict and to justify scientifically the functional and technological role of a component.

The kinetics of moisture removal from starch sponge with different mole concentration over the range 1,1·10<sup>-7</sup> to 4·10<sup>-7</sup> (mole of starch)/(mole of moisture) was studied applying the EPR method. The coefficients that characterize the system moisture of starch sponge were determined, in terms of the ratio of moisture, which is and is not the solvent of MnSO<sub>4</sub>.

**Key words:** system water, EPR method