

УДК 664.667

DOI: 10.15587/2312-8372.2020.195507

ВПЛИВ СИРОВИНИ НА ЗМІНУ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ПРЯНИКІВ В ПРОЦЕСІ ЗБЕРІГАННЯ

Ковальчук Х. І., Бодак М. П., Катрук М. І., Гирка О. І., Ткаченко А. С., Губа Л. М., Гаврилишин В. В.

ВЛИЯНИЕ СЫРЬЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРЯНИКОВ В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ

Ковальчук Х. И., Бодак М. П., Катрук М. И., Гирка О. И., Ткаченко А. С., Губа Л. М., Гаврилишин В. В.

INFLUENCE OF RAW MATERIALS ON THE CHANGE OF CRYSTAL STRUCTURE OF GINGERBREAD IN THE STORAGE PROCESS

Kovalchuk K., Bodak M., Katruk M., Gyrka O., Tkachenko A., Guba L., Havrylyshyn V.

В роботі проведено аналіз сучасних методів дослідження процесу черствіння борошняних кондитерських виробів, а саме рентенофазного аналізу, дифракції рентгенівських променів, диференціальної скануючої колориметрії. Оскільки кристалічну структуру готових борошняних кондитерських виробів формують безпосередньо крохмаль, цукор та інші вуглеводи, а процеси, пов'язані з утриманням в них вологи, впливають на їх зберігання. Для проведення дослідження процесів черствіння використано метод рентенофазного аналізу на дифрактометрі ДРОН-УМ-1 (Росія), що виявляє ступінь та типи деформації кристалічної структури речовин. Дифракційні максимуми крохмалю досліджено при значеннях кутів відбиття в межах 10–30°. Об'єктами дослідження були авторські пряники «Бджілка» та «Імбирні пікантні», а за базовий зразок до порівняння обрано пряники «Північні».

До рецептури запропонованих пряників вносили наступну сировину:

– «Бджілка» – борошно житнє обдирне, солод житній ферментований, мед штучний, олія соняшникова, молоко сухе знежирене, повидло яблучне, пілок бджолиний, порошок суцвіт'я тим'яну повзкого;

– «Імбирні пікантні» – борошно житнє обдирне, житній солодовий екстракт, інвертний сироп, суха підсирна сироватка, порошок кореня імбиру, порошок суцвіт'я бузини.

В результаті проведення рентенофазного аналізу досліджено ступінь руйнування кристалічної решітки крохмалю в структурі м'якуша розроблених пряників. Проаналізовано взаємодію крохмалю з іншими вуглеводами та їх вплив на формування остаточної кристалічної структури готових виробів та зміни кристалічної структури впродовж зберігання. Вивчено процеси черствіння пряників свіжих, після 2 і 4 місяців зберігання, на які впливають процеси самоасоціації, гідроутворення моно-

та дисукридів, деградації та ретроградації крохмалю.

Виявлено особливості процесу черствіння після 2 і 4 місяців зберігання за допомогою аналізу піків дифрактограм. Проаналізовано процес ретроградації крохмалю у готових виробах на основі отриманих дифрактограм та доведено здатність використаних натуральних добавок у пряниках подовжувати термін їх зберігання. Результати даних досліджень можна впроваджувати у кондитерській промисловості з метою виробництва продукції з подовженим терміном зберігання.

Ключові слова: борошняні кондитерські вироби, нетрадиційна сировина, кут дифракції, інтенсивність дифракційного максимуму, рентенофазний аналіз.

В работе проведен анализ современных методов исследования процесса черствения мучных кондитерских изделий, а именно рентгенофазового анализа, дифракции рентгеновских лучей, дифференциальной сканирующей колориметрии. Поскольку кристаллическую структуру готовых мучных кондитерских изделий формируют непосредственно крахмал, сахар и другие углеводы, а процессы, связанные с содержанием в них влаги, влияют на их хранение. Для проведения исследования процессов черствения использован метод рентгенофазного анализа на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (Россия), выявляющий степень и типы деформации кристаллической структуры веществ. Дифракционные максимумы крахмала исследовано при значениях углов отражения в пределах 10–30°. Объектами исследования были авторские пряники «Пчелка» и «Имбирные пикантные», а за базовый образец к сравнению избраны пряники «Северные».

В рецептуру предложенных пряников вносили следующее сырье:

– «Пчелка» – мука ржаная обдирная, солод ржаной ферментированный, мед искусственный, масло подсолнечное, молоко сухое обезжиренное, повидло яблочное, пчелиная пыльца, порошок соцветий тимьяна ползучего;

– «Имбирные пикантные» – мука ржаная обдирная, ржаной солодовый экстракт, инвертный сироп, сухая подсырная сыворотка, порошок корня имбиря, порошок соцветий бузины.

В результате проведения рентгенофазового анализа исследована степень разрушения кристаллической решетки крахмала в структуре мякоти разработанных пряников. Проанализировано взаимодействие крахмала с другими углеводами и их влияние на формирование окончательной кристаллической структуры готовых изделий и изменение кристаллической структуры в течение хранения. Изучены процессы черствения пряников свежих, после 2 и 4 месяцев хранения, на которые влияют процессы самоассоциации, гидратообразование моно- и дисахаридов, деградации и ретроградации крахмала.

Вывявлены особенности процесса черствения после 2 и 4 месяцев хранения с помощью анализа пиков дифрактограмм. Проанализирован процесс ретроградации крахмала в готовых изделиях на основе полученных дифрактограмм и доказана способность использованных натуральных добавок в пряниках продлевать срок их хранения. Результаты данных исследований можно внедрять в кондитерской промышленности с целью производства продукции с длительным сроком хранения.

Ключевые слова: мучные кондитерские изделия, нетрадиционное сырье, угол дифракции, интенсивность дифракционного максимума, рентгенофазовый анализ.

1. Вступ

При зберіганні борошняних кондитерських виробів відбувається міграція вільної води до кристалічних областей крохмалю, де вона стає зв'язаною і спричиняє черствіння виробів. Тому при утворенні стабільних гідратів моно- і дицукридів гальмується процес міграції води та черствіння пряників [1]. Втрата вільної вологи при ретроградації крохмалю компенсується втратою вологи вуглеводом. Тому чим стабільніший гідрат моно- і дицукридів, тим повільніше черствіють пряники.

У воді крохмаль малорозчинний, хоча під час нагрівання він адсорбує частково воду, внаслідок руйнується його кристалічна структура. У присутності моно- і дицукридів знижується міграція води гетерогенної фази крохмалю, а в присутності фруктози та глюкози відбувається вивільнення певної кількості води, що взаємодіє з крохмалем, глютеніном та гліадином, утворюючи клейковину [2].

На структуроутворення борошняних кондитерських виробів впливають процеси самоасоціації, гідроутворення моно- та дицукридів, деградації та ретроградації крохмалю, саме їх перебіг став об'єктом дослідження під час зберігання нових пряників. У цих процесах приймають участь безпосередньо крохмаль, цукор та інші вуглеводи, що формують кристалічну структуру готових виробів, і пов'язані з утриманням вологи в процесі зберігання.

Для проведення відповідних досліджень найбільш оптимальним є рентгенофазний аналіз, що належить до рентгенівських методів аналізу, саме через його доступність, швидкість та легкість інтерпретації отриманих результатів, а також можливість виявлення ступеня та типів деформації кристалічної структури.

Широко відомий метод дифракції рентгенівських променів під час дослідження зміни кристалічної структури печива. Одною з основних причин черствіння борошняних кондитерських виробів є виділення вологи з кристалічної ґратки цукру – перекристалізація цукрози. Саме тому використовують трицукрид – рафінозу в рецептурі, щоб цей процес сповільнити [3].

Метод диференціальної скануючої калориметрії використано для дослідження кристалічної структури хлібобулочних виробів (цей метод по аналогії можна застосувати для пряників). Виявлено ендотермічний перехід плавлення кристалічного амілопектину при 70 °С. Метод рентгеноструктурного аналізу для хліба показав відносну кристалізацію крохмалю на рівні 36–41 %, а метод диференціальної скануючої калориметрії – 32–43 %. Через простоту і достатню доступність обрано рентгенофазний аналіз [4].

Рентгенофазний метод та диференціальну скануючу калориметрію використано для дослідження зв'язку між кількістю ушкодженого крохмалю, щільністю м'якушки хліба, ступенем ретроградації амілопектина, що характеризує особливості черствіння хліба. Ушкодження крохмалю збільшує ступінь ретроградації крохмалю, м'якуш твердіє [5].

Об'єктами досліджень були розроблені за авторськими рецептурами пряники «Бджілка» та «Імбирні пікантні» [6, 7], а зразком для порівняння – пряники «Північні» [8]. До рецептури розроблених пряників вносили борошно

житнє обдирне, продукти переробки житнього зерна, продукти бджільництва, продукти переробки молока, повидло яблучне, порошки лікарських рослин. Із продуктів переробки житнього зерна використовують солод житній ферментований та житній солодовий екстракт; продуктів бджільництва – мед штучний, пилок бджолиний, продуктів переробки молочних продуктів – молоко сухе знежирене та суху підсирну сироватку. Із лікарських рослин використовують порошок суцвіть тим'яну повзкого, порошок кореня імбиру, порошок суцвіть бузини [9]. Вміст окремих рецептурних компонентів представлено у табл. 1.

Таблиця 1
Особливості рецептурного складу нових пряників

Рецептурні компоненти	Кількість сировини у рецептурі пряників, кг/т		
	Контроль північні	Бджілка	Імбирні пікантні
Борошно пшеничне 1 сорту	508,68	348,16	380,23
Борошно житнє обдирне	–	127,09	126,75
Солод житній ферментований	–	26,82	–
Житній солодовий екстракт	–	–	27,04
Цукор білий кристалічний	337,80	274,43	288,16
Мед штучний	–	105,69	–
Патока крохмальна	96,72	59,29	84,50
Маргарин	–	24,54	32,17
Олія соняшникова	14,63	16,94	–
Молоко сухе знежирене	–	21,50	–
Повидло яблучне	–	25,41	–
Вуглеамонійна сіль	4,42	4,24	5,07
Сода питна	1,46	1,54	1,70
Какао-порошок	–	9,72	–
Пилок бджолиний	–	0,56	–
Порошок суцвіть тим'яну повзкого	–	1,43	–
Інвертний сироп	–	–	52,74
Суха підсирна сироватка	–	–	27,4
Порошок кореня імбиру	–	–	2,54
Порошок суцвіть бузини	–	–	0,51
Есенція	2,88	–	–

Метою дослідження було вивчення ступеня руйнування кристалічної решітки крохмалю в структурі м'якуша розроблених пряників. У процесі досягнення мети проводились дослідження процесів взаємодії крохмалю з іншими вуглеводами та їх вплив на формування остаточної кристалічної структури готових виробів. Основою досліджень стало вивчення зміни кристалічної структури впродовж зберігання.

2. Методика проведення досліджень

Для визначення фазового складу речовин використано рентгенофазний аналіз, що виявляє ступінь деформації кристалічної структури та типи її дефектів. Дослідження виробів проводили на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-УМ-1 (Росія), тип трубки 1,5 БСВ23 Cu (рис. 1).



Рис. 1. Рентгеновський дифрактометр ДРОН-УМ-1

Використовували зразки досліджуваних пряників товщиною 2 мм, дифрактограми знімали за умов однакової площі досліджуваного матеріалу та інтенсивності опромінення. Значення кутів відбиття коливалось в межах 10–30°, це пов'язано зі значеннями дифракційних максимумів крохмалю [10].

Рентгеновський метод фазового аналізу оснований на тому, що для рентгеновських променів кристалічна решітка є дифракційною. При взаємодії дрібнокристалічного матеріалу з монохроматичними рентгеновськими променями завжди знайдеться для кожного сорту площин певне число кристаліків, які потрапили в положення відбиття. В цьому випадку під певним кутом буде спостерігатися дифракційний максимум для даного сорту площин. Якщо досліджуваний об'єкт складається з декількох фаз, то кожній фазі буде відповідати унікальна дифракційна картина. В цьому випадку дифрактограма представляє собою накладення дифрактограм всіх наявних в досліджуваному зразку фаз. А інтенсивність рефлексів кожної фази буде залежати від її кількості в досліджуваній суміші [11, 12].

3. Результати досліджень та обговорення

У роботі проведено дослідження ступеню руйнування кристалічної структури крохмалю заварних пряників. Досліджено вплив особливостей рецептурного складу розроблених пряників на динаміку втрат вологи та зміну кристалічної структури пряників. Ефективність внесених добавок у рецептуру пряників показано на зміні кристалічної структури протягом 4 місяців зберігання. Дані зміни кристалічної структури пряників заварних у процесі зберігання наведено на рис. 2.

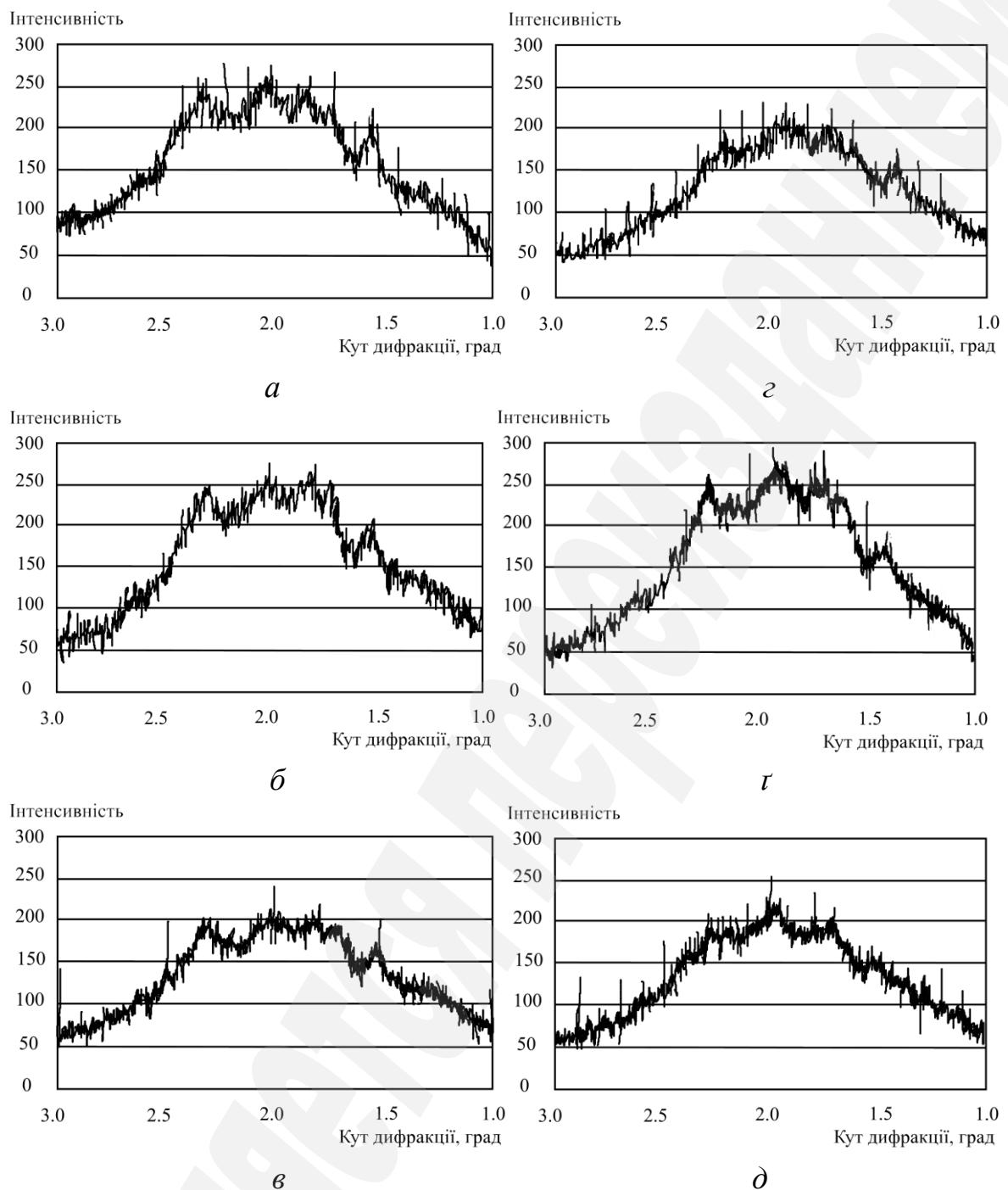


Рис. 2. Дифрактограми контрольного зразка пряників і пряників «Бджілка»: *a* – контрольний зразок свіжі; *б* – контрольний зразок після 2-х міс. Зберігання; *в* – контрольний зразок після 4-х міс. зберігання; *г* – пряники «Бджілка» свіжі; *г* – пряники «Бджілка» після 2-х міс. Зберігання; *д* – пряники «Бджілка» після 4-х міс. зберігання

На початок зберігання кристалічна структура контрольного зразка пряників була найбільш виразна. Це може свідчити про недостатнє руйнування молекул крохмалю та їхню конгломерацію з молекулами цукрози. Наявність дифракційних максимумів при 13° (в шумах), 15 , 19 , 20 та 23° вказує на присутність кристалічної цукрози в тісті контрольного зразка пряників. Це пояснюється витратою води насиченим розчином цукрози, і виникнення

перенасиченого розчину, з наступною її частковою кристалізацією. Позитивним є використання меншої частки цукру і внесення більшої частки фруктози за рахунок меду штучного та використання солоду житнього ферментованого і житнього обдирного борошна. Це сприяє не тільки більш повній руйнації кристалічної структури крохмалю, але й попереджає утворення перенасиченого розчину цукрози, тим самим забезпечуючи утриманню більшої частки вологи.

Протягом двох місяців зберігання у пряниках заварних «Бджілка» проявилися дифракції максимуми на 19° і 20° , що пояснюється частковою кристалізацією цукрози. Після зберігання даних пряників протягом 4 місяців видно піки, характерні кристалічній структурі крохмалю, проте вони низької інтенсивності. У контрольному зразку на другий місяць зберігання відбулася перекристалізація цукрози, тому інтенсивність максимумів зросла, а на кінець зберігання, через втрату вологи, спостерігається наявність п'яти характерних для крохмалю піків низької інтенсивності.

Використання житнього солодового екстракту та інвертного сиропу без кислотної нейтралізації також сприяє збільшенню частки фруктози в пряниках заварних «Імбирні пікантні». Тому було досягнуто майже повне руйнування кристалічної структури крохмалю і цукрози, про що свідчать максимуми низької інтенсивності при 13° і 19° (в шумах), 15 та 23° (рис. 3).

Після двох місяців зберігання у пряниках заварних «Імбирні пікантні» відбулася часткова ретроградація молекул крохмалю і стали помітні п'ять характерних максимумів крохмалю. На кінець зберігання відбулася часткова втрата вологи за рахунок перенасичення розчину цукрози, віддачі вологи молекулою цукрози і відновлення її кристалічної структури, тому різко зросла інтенсивність дифракційних піків на 15 та 23° . Це можна було спостерігати в контрольному зразку після двох місяців зберігання.

Після 4-х міс. зберігання у контрольному зразку спостерігається наявність характерних максимумів крохмалю, низька інтенсивність яких пояснюється повторною перекристалізацією молекул цукрози і крохмалю після втрати вологи пряниками. Збільшення інтенсивності дифракційних максимумів, характерних для крохмалю у пряниках «Імбирні пікантні» після 4-х міс. зберігання пояснюється міграцією молекул води із вуглеводно-зв'язаного стану у крохмально-зв'язаний стан. Тим самим відновлюється кристалічна структура крохмалю, а пряники черствіють.

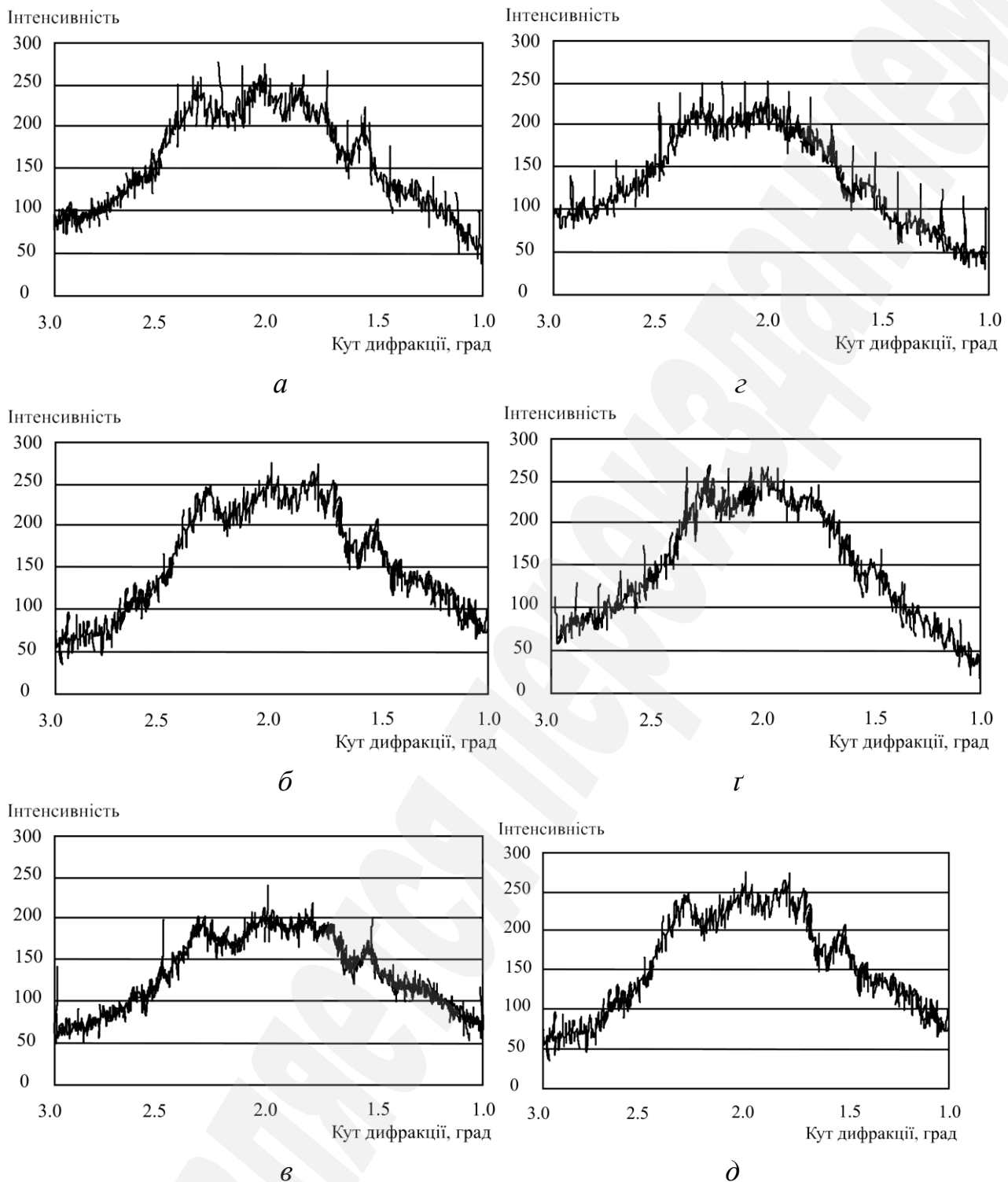


Рис. 3. Дифрактограми контрольного зразка пряників і пряників «Імбирні пікантні»: *a* – контрольний зразок свіжі; *б* – контрольний зразок після 2-х міс. зберігання; *в* – контрольний зразок після 4-х міс. зберігання; *г* – пряники «Імбирні пікантні» свіжі; *т* – пряники «Імбирні пікантні» після 2-х міс. зберігання; *д* – пряники «Імбирні пікантні» після 4-х міс. зберігання

4. Висновки

Використання у роботі методів рентгенофазного аналізу дозволило виявити ступінь деформації кристалічної структури крохмалю, тобто проаналізувати процес ретроградації у запропонованих пряниках. Проведено дослідження

авторських пряників «Бджілка» та «Імбирні пікантні», а за базовий зразок до порівняння обрано пряники «Північні». В результаті проведених досліджень та порівняння отриманих дифрактограм контролю та розроблених зразків було доведено, що використання запропонованої сировини сповільнює зворотній процес ретроградації крохмалю. Завдяки використанню житнього солодового екстракту, солоду житнього ферментованого, меду штучного та інвертного сиропу борошна житнього обдирного гальмується процес черствіння пряників. Результати досліджень можна впроваджувати у кондитерській промисловості при виробництві борошняних кондитерських виробів з метою подовження термінів зберігання даної продукції.

References

1. Lozova, T. M., Syrokhman, I. V. (2009). *Naukovi osnovy formuvannia spozhyvnykh vlastyvostei i zberihannia yakosti boroshnianykh kondyterskykh vyrobiv*. Lviv: Vydavnytstvo Lvivskoi komertsiinoi akademii, 456.
2. Menli, D. (2005). *Muchnye konditerskie izdeliia: nauchnye osnovy i tekhnologiia*. Professii, 560.
3. Belcourt, L. A., Labuza, T. P. (2007). Effect of Raffinose on Sucrose Recrystallization and Textural Changes in Soft Cookies. *Journal of Food Science*, 72 (1), C065–C071. doi: <http://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00218.x>
4. Primo-Martín, C., van Nieuwenhuijzen, N. H., Hamer, R. J., van Vliet, T. (2007). Crystallinity changes in wheat starch during the bread-making process: Starch crystallinity in the bread crust. *Journal of Cereal Science*, 45 (2), 219–226. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jcs.2006.08.009>
5. León, A. E., Barrera, G. N., Pérez, G. T., Ribotta, P. D., Rosell, C. M. (2006). Effect of damaged starch levels on flour-thermal behaviour and bread staling. *European Food Research and Technology*, 224 (2), 187–192. doi: <http://doi.org/10.1007/s00217-006-0297-x>
6. Bodak, M. P., Syrokhman, I. V., Lozova, T. M., Malukha, Yu. M., Teslenko, L. V. (2008). Pat. 35283 UA. *Sklad dlia vyhotovlennia prianykiv zavarnykh hlazurovanykh «Bdzhilka»*. MPK (2006) A21D 13/00. No. u 2008 04706; declared: 11.04.2008; published: 10.09.2008, Bul. No. 17.
7. Bodak, M. P., Syrokhman, I. V., Lozova, T. M., Malukha, Yu. M., Nechupiienko, V. H. (2008). Pat. 35284 UA. *Sklad dlia vyhotovlennia prianykiv zavarnykh hlazurovanykh «Imbyrni pikantni»*. MPK (2006) A21D 13/00. No. u 2008 04707; declared: 11.04.2008; published: 10.09.2008, Bul. No. 17.
8. Apet, T. K., Pashuk, Z. N. (2004). *Spravochnik tekhnologa konditerskogo proizvodstva. Vol. 1: Tekhnologii i receptury*. Saint Petersburg: GIORD, 554.
9. Obolkina, V. I., Krapyvntska, I. O., Pertsevoi, F. V., Omelchuk, Ye. O. (2015). *Naukovi ta praktychni aspekty pektynu i pektnnoproduktiv*. Sumy: Sumskiy natsionalnyi ahrarnyi universytet, 314.
10. Shulha, O. S. (2019). *Naukove obgruntuvannia ta rozroblennia tekhnolohii biodehradabelnoho yistivnoho pokryttia dlia kondyterskykh i khlibobulochnykh vyrobiv*. Kyiv, 45.

11. Bodak, M. P. (2008). Vykorystannia renhenofaznoho analizu dlia doslidzhennia protsesu cherstvinnia prianykiv. *Suchasni tendentsii ta problemy innovatsii vyrobnytstva tovariv i nadannia posluh*. Lviv: LIET, 140–144.

12. Zubenko, V. V. (1992). *Eksperimentalnye metody rentgenostrukturnogo analiza*. Moscow: Izdatelstvo MGU, 150.

The paper analyzes modern methods for studying the staling process of flour confectionery products, namely, X-ray diffraction analysis, X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. Since the crystalline structure of finished flour confectionery products is formed directly by starch, sugar and other carbohydrates, and the processes associated with the moisture content in them affect their storage. To conduct research on staling processes, the X-ray phase analysis method is used on a DRON-UM-1 diffractometer (Russia), and it revealed the degree and types of deformation of the crystal structure of substances. Diffraction maxima of starch are studied at reflection angles in the range of 10–30°. The objects of research are the «Bdzhilka» and «Imbyrni Pikantni» author's gingerbreads, and the «Pivnichni» gingerbreads are chosen as the base sample for comparison.

The gingerbread recipes contain the following raw materials:

– «Bdzhilka» – peeled rye flour, fermented rye malt, artificial honey, sunflower oil, skimmed milk powder, apple butter, bee pollen, creeping thyme inflorescence powder;

– «Imbyrni Pikantni» – peeled rye flour, rye malt extract, invert syrup, dried cheese whey, ginger root powder, elderberry inflorescence powder.

As a result of X-ray phase analysis, the destruction degree of the starch crystal lattice in the pulp structure of the developed gingerbread is studied. The interaction of starch with other carbohydrates and their influence on the formation of the final crystalline structure of finished products and changes in the crystal structure during storage are analyzed. The processes of staling up of fresh gingerbread, after 2 and 4 months of storage, which are affected by the processes of self-association, hydrotreatment of mono- and disaccharides, degradation and retrograde of starch, are studied.

The features of the staling process after 2 and 4 months of storage using the analysis of diffraction peak peaks are revealed. The retrogradation process of starch in finished products based on the obtained diffractograms is analyzed and the ability of the used natural additives in gingerbreads to extend their shelf life is proved. The results of these studies can be implemented in the confectionery industry in order to produce products with a long shelf life.

Keywords: *flour confectionery, unconventional raw materials, diffraction angle, intensity of diffraction maximum, X-ray phase analysis.*