

ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ РУХЛИВОСТІ ВОДИ В ТЕРМОСТІЙКІЙ МОЛОКОВІСНІЙ НАЧИНЦІ

Г.Д. Любенко, М.В. Обозна, Ф.В. Перцевой, О.Г. Дьяков

За допомогою використання методу спінової луни ядерного магнітного резонансу (ЯМР) вивчено молекулярну рухливість води в модельних системах за різних режимів зберігання. Обґрунтовано спільне використання низькоетерифікованого пектину та модифікованого крохмалю, які використовуються в розробленій технології термостійкої молоковісної начинки.

***Ключові слова:** гідроколоїди, термостійкість, структуроутворення, синергізм.*

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ВОДЫ В ТЕРМОСТОЙКОЙ МОЛОКОСОДЕРЖАЩЕЙ НАЧИНКЕ

Г.Д. Любенко, М.В. Обозна, Ф.В. Перцевой, О. Г. Дьяков

С помощью использования метода спинового эха ядерного магнитного резонанса (ЯМР) изучена молекулярная подвижность воды в модельных системах при разных режимах хранения. Обосновано совместное использование низкоэтерифицированного пектина и модифицированного крахмала, которые используются в разработанной технологии термостойкой молочкосодержащей начинки.

***Ключевые слова:** гидроколлоиды, термостойкость, структурообразование, синергизм.*

MOLECULAR WATER MOBILITY IN THERMODURIC MILK-CONTAINING FILLING

G.D. Lyubenko, M.V. Obozna, F.V. Pertsevoy, O.G. Dyakov

The technology of thermoduric milk-containing filling, in which low-etherified pectin and modified starch, widely spread in Ukrainian market as structure-forming agents, is developed. Their peculiarity is the ability to add defined functional and technological properties to the product and their usability. Effortless technological process of manufacturing, low cost price, increased competitiveness and high level of demand at the consumer market characterize thermoduric milk-containing filling. It can be used as a semi-finished product for the decoration of cakes, biscuits, confectionery and culinary products.

Molecular mobility of water in model systems is studied by means of a spin echo method of a nuclear magnetic resonance (NMR). The way the process of low-temperature processing influences the changes in hydrocolloids containing is

clarified. The compatibility of using structure-forming agents – low-etherified and modified starch as a part of heat-proof milk-containing filling is substantiated. It will allow manage the process of structure-formation, and the possibility to receive top quality product with high sensory characteristics.

Key words: hydrocolloids, thermoduric, gelation, synergism

Постановка проблеми у загальному вигляді. На сьогодні виробники кондитерських виробів із метою поліпшення органолептичних і функціонально-технологічних властивостей, а також забезпечення високої конкурентоспроможності та низької собівартості продукції шукають нові підходи для розширення її асортименту. Перспективним напрямом, який забезпечує населення високоякісним продуктом, що заощаджує час виробництва, є термостійка начинка. Для надання їй необхідних структурно-механічних та функціонально-технологічних властивостей використовують такі структуроутворювачі, як агар, карагінан, фуцеларан, пектин, желатин, целюлозу та її похідні, а також крохмаль та ін. Під час використання у складі харчового продукту вони можуть бути загусником, стабілізатором, структуроутворювачем, піноутворювачем, регулятором активності води, а також сприяють збереженню структурно-механічних, фізико-хімічних й інших показників у процесі зберігання. [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Останнім часом велика увага приділяється структуроутворювачам, а саме пектину та крохмалю, які порівняно з іншими мають низьку собівартість, оскільки їх отримують із рослинної сировини [1; 2].

Пектин – це рослинний полісахарид і являє собою макромолекулярний ланцюг із глікозидних зв'язків 1–4, залишків D-галактуранової кислоти та деяких залишків 2-O-заміщеної L-рамнопіранози [5; 7]. Він залежно від ступеня етерифікації поділяється на дві великі групи: високоетерифікований та низькоетерифікований.

Високоетерифікований пектин має ступінь етерифікації більше 50% і потребує дотримання жорстких технологічних умов використання: вміст сухих речовин не менше 55%, значення рН у діапазоні 2,8...3,5, яке досягається додаванням молочної або лимонної кислоти. Утворений драгль негайно використовують, оскільки процес необоротний.

Низькоетерифікований пектин має ступінь етерифікації менше 50% і може утворювати гель, не потребуючи чітких значень рН, масової частки сухих речовин і лише обов'язковою умовою є внесення іонів двовалентних металів (Ca^{2+}). Під час їх уведення полімерні ланцюги

починають групуватися, зв'язуватися за рахунок полівалентних катіонів (Ca^{2+}), утворюючи кальцієві містки. Між пектиновими молекулами із-за зигзагоподібної форми під час зближення виникають порожнини, у яких знаходяться карбоксильні та гідроксильні групи [5; 6]. Вони шляхом взаємодії та утворення комплексів із кальцієм сприяють асоціації пектинових ланцюгів. Велику роль у властивостях гелю відіграє концентрація іонів кальцію. Якщо їх кількість недостатня, то гель не утворюється, а за його надлишку утворюється осад у вигляді солі та гель схильний до синерезису [6; 8].

Крохмаль – полісахарид, що міститься в рослинах у вигляді окремих зерен та складається з амілози й амілопектину мономером якого є α -глюкоза. Він здатний до набрякання та утворення клейстеру за рахунок чого знайшов широке використання в харчовій промисловості [3]. Ступінь набрякання крохмалю залежить від температури, співвідношення води та виду сировини, із якої його вироблено. У процесі набрякання всередині крохмального зерна утворюються порожнини, у які потрапляє вода. Це зумовлюється розширенням крохмальних зерен, розривом і послабленням деяких водневих зв'язків між ланцюгами [9].

Останнім часом особлива увага вчених приділяється воді, яка є складовою частиною всіх харчових продуктів. Стан води суттєво впливає на їх консистенцію, структуру та стійкість під час зберігання. Вони залежать від співвідношення зв'язаної та вільної води. Вільна вода характеризується легкістю видалення з продукту за рахунок переважання водневих зв'язків [10]. Вода, яку досить важко видалити з продукту й молекули якої більшою або меншою мірою з'єднані з іншими його речовинами, називається зв'язаною. Вона не замерзає за низьких температур (до -40°C і нижче), що позитивно впливає на структурно-механічні та функціонально-технологічні властивості харчового продукту під час його зберігання за низьких температур [11].

Мета статті полягає в науковому обґрунтуванні синергетичної дії пектину й крохмалю на процес структуроутворення та термостійкість, за допомогою вивчення молекулярної рухливості води модельних систем термостійкої молоковмісної начинки за різних режимів зберігання.

Виклад основного матеріалу дослідження. Вільна вода знаходиться на поверхні продукту у вигляді дрібних крапель або всередині нього. Вона може бути видалена в процесі заморожування, висушування та пресування, оскільки переважають водневі зв'язки, які розриваються в результаті теплової та механічної дії. Основною її властивістю є висока рухливість і здатність виступати як розчинник. До

сучасних методів вивчення молекулярної рухливості в харчових продуктах відноситься ядерно-магнітний резонанс [9; 10].

Використання методу ЯМР (спінової луни) дозволяє в модельних системах визначити час спін-спінової релаксації (T_2) (рисунок), що є характеристичним часом розфазування магнітних моментів за рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідами [11], а також визначає молекулярну рухливість води, що характеризує стан вологи в дослідних зразках. Під час дослідження увагу приділяли хімічному складу зразків, що впливає на швидкість перерозподілу енергії в спін-спіновій системі та характеризується спін-спіновою взаємодією й молекулярною рухливістю води.

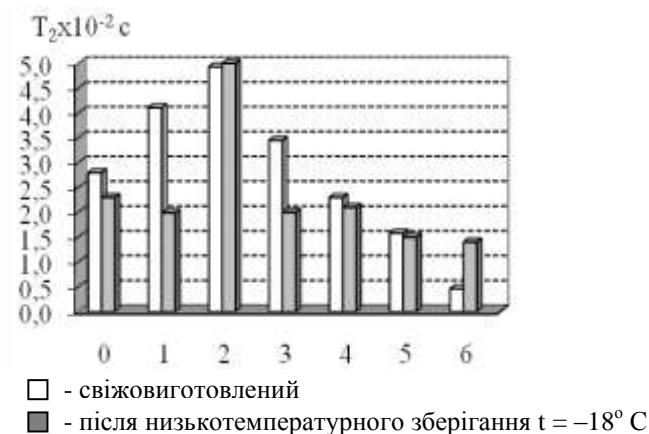


Рис. Час спін-спінової релаксації (T_2) модельних систем термостійкої молокової начинки (ТМН) із різним вмістом гідроколоїдів: 0 – контроль; 1 – без гідроколоїдів; 2 – із додаванням крохмалю 3,0%, 3 – із додаванням пектину 1,1% і крохмалю 1,1%, 4 – із додаванням пектину 1,1% і крохмалю 0,8%, 5 – із додаванням пектину 0,8% і крохмалю 3,0%; 6 – із додаванням пектину 0,8%.

Із результатів досліджень видно, що за умови внесення крохмалю в кількості 3,0% у модельну систему ТМН це призводить до збільшення часу спін-спінової релаксації як свіжовиготовленої, так і після низькотемпературної обробки ($t = -18 \pm 2^\circ \text{ C}$), у разі внесення 0,8% пектину зумовлює зменшення часу спін-спінової релаксації, який також знижується при додаванні 0,8% пектину 3,0% і крохмалю порівняно з контролем. Установлено, що час спін-спінової релаксації модельних систем ТМН залежить від температурної обробки, а саме: молекулярна

рухливість води контрольного зразка зменшується від 0,028 до 0,023 с та модельної системи ТМН без внесення гідроколоїдів зменшується від 0,041 до 0,019 с, що вказує на зниження рухливості води в результаті втрати вологи системою після низькотемпературного зберігання.

Внесення гідроколоїдів впливає на тривалість спін-спінової релаксації, а саме: за умови внесення пектину зменшується від 0,0046 до 0,014с, а вразі внесення 3,0% крохмалю в модельну систему ТМН T_2 збільшується від 0,049 до 0,070 с, що свідчить про розрив водневих зв'язків і вивільнення вільної вологи [11]. За умови спільного внесення 1,1% пектину й 1,1% крохмалю зменшується від 0,034 до 0,020 с, при внесенні 1,1% пектину і 0,8% крохмалю зменшується від 0,023 до 0,021с, при внесенні 0,8% пектину і 3,0% крохмалю від 0,015 до 0,014с. Це пояснюється зниженням рухливості в результаті втратою системою вологи після низькотемпературного зберігання ($-18\pm 2^\circ\text{C}$).

Установлено, що час спін-спінової релаксації (T_2) у свіжовиготовлених модельних системах ТМН (без внесення гідроколоїдів; із додаванням 3,0% крохмалю; 1,1% пектину й 1,1% крохмалю) порівняно з контролем підвищується відповідно на 0,013, 0,021, 0,006 с. Це зумовлює зростання молекулярної рухливості і характеризується збільшенням вільної вологи. А модельні системи ТМН (1,1% пектину й 0,8% крохмалю; 0,8% пектину й 3,0% крохмалю; 0,8% пектину) зменшуються відповідно на 0,005, 0,012, 0,023 с порівняно з контролем, що зумовлює зниження часу спін-спінової релаксації. Після низькотемпературного зберігання ($-18\pm 2^\circ\text{C}$) модельних система ТМН (без внесення гідроколоїдів; 1,1% пектину й 1,1% крохмалю; 1,1% пектину й 0,8% крохмалю; 0,8% пектину й 3,0% крохмалю; 0,8% пектину) спостерігається їх зменшення на 0,003, 0,003, 0,002, 0,008, 0,009 с, що свідчить про розрив водневих зв'язків. Це призводить до втрати системою вологи й зниження часу спін-спінової релаксації, а під час внесення у модельну систему ТМН 3,0% крохмалю зумовлює зростання на 0,047с, зумовлює підвищення молекулярної рухливості й збільшення вільної вологи у модельній системі порівняно з контролем за рахунок розриву водневих зв'язків, які утворилися під час набрякання крохмалю.

Виявлено раціональну концентрацію внесення гідроколоїдів у модельну систему ТМН, яка складає 0,8% пектину і 3,0% крохмалю і порівнюючи її з контролем час спін-спінової релаксації, знижується як свіжовиготовленої (на 0,001с) так і після низькотемпературного зберігання ($-18\pm 2^\circ\text{C}$) (на 0,008с). Порівнюючи свіжовиготовлений контрольний зразок із зразком після низькотемпературного зберігання ($-18\pm 2^\circ\text{C}$) простежується зменшення часу спін-спінової релаксації на

0,005с та модельної системи ТМН (0,8% пектину і 3,0% крохмалю) відповідно 0,0008с, що характеризує кількість вільної вологи. Під час спільного внесення гідроколоїдів – пектину та крохмалю зменшується час спін-спінової релаксації порівняно з контрольним зразком. Це свідчить про взаємодію компонентів між собою та їх здатність зв'язувати вільну вологу. Таким чином виявлено здатність модельної системи після низькотемпературного зберігання майже не відрізнятися молекулярною рухливістю води від свіжовиготовленого зразка, що свідчить про утримання вологи в продукті після низькотемпературного зберігання за температури $-18 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Висновки. За допомогою використання методу спінової луни ядерного магнітного резонансу (ЯМР) досліджено молекулярну рухливість води у модельних системах термостійкої молоковмісної начинки.

Список джерел інформації / References

1. Бредихина Н. А. Пектины – уникальные природные целители / Н. А. Бредихина // Пища, вкус, аромат. – 2001. – № 2. – С. 32.

Bredikhina, N.A., (2001), “*The Pectins unique natural healers*” [“*Pektiny – unikal'nye prirodnye celiteli*”], Pishha, vkus, aromat, No. 2. – pp.32.

2. Долинян В. С., Начинки: свойства и применение / В. С. Долинян, 3. Г. Скобельская // Кондитерское производство. – 2005. – № 2 – С. 16–18.

Dolinians, V.S., Skobelskaya, Z.G., (2005), “*The filling: properties and application*” [“*Nachinki: svoystva i primeneniye*”], Konditerskoe proizvodstvo, No. 2 – pp. 16–18.

3. Жушман А. И. Применение нативных и модифицированных крахмалов в кондитерской промышленности / А. И. Жушман // Кондитерское и хлебопекарское производство. – 2004. – № 11. – С. 8–9.

Jusman, A.I., (2004), “*Application of native and modified starches in the confectionery industry*” [“*Primeneniye nativnykh i modifitsirovannykh kraxmalov v konditerskoj promyshlennosti*”] Konditerskoe i xlebopekarskoe proizvodstvo, No 11. – pp. 8–9.

4. Козлов С. Г. Физико-химические основы получения гелеобразных продуктов / С. Г. Козлов // Пищевые ингредиенты, сырье и добавки. – 2004. – № 2. – С. 88–91.

Kozlov, S.G., (2004), “*Physico-chemical bases of obtaining gel products*” [“*Fiziko-ximicheskie osnovy polucheniya geleobraznykh produktov*”], Pishhevye ingredienty syr'e i dobavki, No 2. – pp. 88–91

5. Сухих Т. Н. Низкоэтерифицированные петктины в начинках для кондитерских изделий / Т. Н. Сухих, М. Н. Зыбин // Кондитерское производство. – 2005. – № 5. – С. 36–38.

Suhih, T.N., (2005), “*Low-esterified pectine in fillings for confectionery products*” [“*Nizko'eterifitsirovannye petktiny v nachinkax dlya konditerskix izdelij*”], Konditerskoe proizvodstvo, No 5. – pp. 36–38/

6. Kohn R. Ion binding on polyuronates-alginate-pectin / R. Kohn // Pure and Appl. Chem. – 1995. – № 52.

7. Michel C. Extraction of pectines from sugar beet pulp / C. Michel, C. Mercier // J. Food Sci. – 1995. – № 145.

8. Raini A. P. Low methoxyl pectins from lime peel / A. P. Raini, S. Ranganna // J. Food. Technol. – 1979. – № 14. – pp. 332–342.

9. Пивоваров П. П. Теоретична технологія продукції громадського харчування : Навч. Посібник Ч. 1. / П. П. Пивоваров. – Х. : ХДАТОХ, 2000. Ч. 1: *Білки в технології продукції громадського харчування* – 116 с.

Pivovarov, P.P, (2000), Academic technology products catering: tutorial [Теоретична технологія продукції громадського харчування: Навч. посібник], Ч. 1: Білки в технології продукції громадського харчування, ХДАТОХ, Kharkiv, – 116 p.

10. Вода в пищевых продуктах: [пер. с англ.] – год ред. Р. Б. Дакурта.– М. : Пищевая пром-сть, 1980. – 376 с.

Dacourt, R.B., (1980), “*Water in food products*” [“*Voda v pishhevykh produktax*”], Pishhevaaya prom-st', Moscow, 376 p.

11. Харчова хімія : / В.В Євлаш [та ін.]. – Х. : Світ книг, 2012. – 504 с.

Evlash, V.V., Toryanik, T.O., Kovalenko, V.O., Aksonova, O.F., Otroshko, N.O., Kuznetsova, T.O., Pavlotska, L.F., Toryanik, D.O., (2012), “*Food Chemistry*” [“*Харчова хімія*”], Kharkiv, Svit knig, 504 p.

Любенко Галина Дмитрівна, асп., кафедра переробки плодів, овочів та молока, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051 Тел: 0936705204; e-mail: Galchonakluka@ukr.net.

Любенко Галина Дмитриевна, асп., кафедра переработки плодов, овощей и молока, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел: 0936705204; e-mail: Galchonakluka@ukr.net.

Lyubenco Galina Dmitrivna, graduate student, department of processing fruits, vegetables and milk, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Adresse: st. Klochkovska, 333, Kharkov, Ukraine, 61051. Tel: 0936705204; e-mail: Galchonakluka@ukr.net.

Обозна Маргарита Василівна, канд. техн. наук, доц., кафедра технології харчування, Сумський національний аграрний університет. Адреса: вул. Кондратьєва, 160, м. Суми, Україна, 40021. Тел: 0930526916; e-mail: m_oboznaya@ukr.net

Обозна Маргарита Васильевна, канд. техн. наук, доц., кафедра технологии питания, Сумской национальный аграрный университет. Адреса: ул. Кондратьева, 160, г. Сумы, Украина, 40021. Тел: 0930526916; e-mail: m_oboznaya@ukr.net

Obozna Margarita Vasilivna, candidate of technical sciences, associate Professor, department of Food Technology, Sumy National Agrarian universitet.

Adresse: st. Kondrateva, 160, Sumy, Ukraine, 40021. Tel: 0930526916; e-mail: m_oboznaya@ukr.net

Перцевой Фелір Всеволодович, д-р техн. наук, проф., кафедра технології харчування, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: ул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел: 093488175

Перцевой Фёдор Всеволодович, д-р техн. наук, проф., кафедра технологии питания, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел: 093488175

Pertsevov Fedir Vsevolodovich, doctor of the technical sciences, professor, department of Food Technology, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Adresse: st. Klochkovska, 333, Kharkov, Ukraine, 61051. Tel: 093488175

Дьяков Олександр Георгійович, канд. техн. наук, доц., кафедра фізики та енергетики, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел: 0955387760

Дьяков Александр Георгиевич, канд. техн. наук, доц., кафедра физики та енергетики, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адреса: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел: 0955387760

Dyakov Aleksandr Georgiyovich, candidate of technical sciences, associate Professor, department of Physics and Power Engineering, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Adresse: st. Klochkovska, 333, Kharkov, Ukraine, 61051. Tel: 0955387760

*Рекомендовано до публікації д-ром техн. наук, проф. П.П. Пивоваровим.
Отримано 15.03.2014. ХДУХТ, Харків.*