

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АГАРУ НА ПРОЦЕС  
ДЕГІДРАТАЦІЇ ПАСТИ ЗАКУСОЧНОЇ ЗА  
ДОПОМОГОЮ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНОЇ  
ТЕРМОГРАВІМЕТРІЇ**

**Гурський П.В., к.т.н., доц., Бідюк Д.О., асистент**

*(Харківський національний технічний університет сільського  
господарства імені Петра Василенка)*

**Перцевий Ф.В., д.т.н., проф.**

*(Харківський державний університет харчування та торгівлі)*

*Термогравіметричним методом досліджено вплив концентрації агару на втрати маси та швидкість перетворень, що відбуваються в закусочній пасті за постійної швидкості її нагрівання за неізотермічних умов. Встановлено вплив агару на діапазони дегідратації, які відбуваються під час теплової обробки пасты закусочної та залежать від різних форм зв'язку вологи.*

**Постановка проблеми.** Більшість фізичних та хімічних процесів супроводжується виділенням або поглинанням тепла, при чому деякі з них можуть проходити як у прямому, так і зворотньому напрямках: плавлення–кристалізація, кипіння–конденсація, поліморфні перетворення. Усі ці процеси можна вивчати, фіксуючи зміни маси та температури зразка [1].

Здійснювати визначення кінетичних параметрів ендотермічних процесів, що відбуваються зі зміною маси, можна за допомогою термогравіметрії (ТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА) на дериватографі. В основу цих методів покладено припущення, що в умовах постійної швидкості нагрівання, значення ступеня зміни маси чи поглинання тепла системою в області фіксуемого початку і максимального розвитку процесу, пропорційні константі швидкості перетворення для кожного значення температури [2].

**Метою експерименту було:**

- дослідження процесів, які відбуваються в закусочній пасті з різною концентрацією цитрату натрію в наслідок інтенсивного нагрівання протягом її плавлення [3];
- дослідження впливу цитрату натрію на величину втрат маси та термічну стійкість сирної пасты;

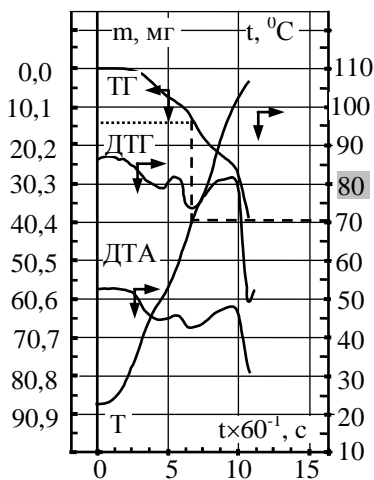
– визначення енергетичного стану сирної пасти залежно від концентрації солі плавильної.

Термогравіметри, зокрема дериватограф Q-1000, є одними з найбільш ранніх застосовуваних термоаналітичних приладів, за допомогою яких з великою точністю можна визначити всі кількісні зміни в зразках, що супроводжуються зменшенням чи збільшенням ваги в харчових продуктах унаслідок перерозподілу вологи під час термічного впливу [1, 4; 5].

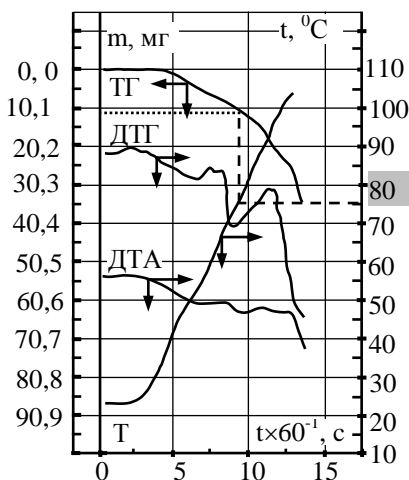
Універсальний чотирироханальний реєструвальний пристрій, що приєднується до дериватографа дозволяє проводити запис процесів, які відбуваються залежно від часу, або від температури.

**Результати досліджень.** Експериментальні дослідження зразків сирної маси, підготовленої до плавлення з різним вмістом цитрату натрію проводили за швидкості нагрівання  $5 \pm 1$  °C/хв у повітряному середовищі печі дериватографа в неізотермічних умовах на титановому тиглі, на який поміщали наважку  $180 \pm 2$  мг.

Встановлено, що процес розкладання усіх зразків відбувається ендотермічно в три стадії. На кривих ДТА зафіксовано по три ендоефекти, положення яких для кожного зразка різне (рис. 1) [6]. Кожна стадія характеризує відповідний процес, який відбувається в сирній масі під дією температурного впливу. Перша стадія характеризує початок процесу плавлення, друга – завершення процесу плавлення, третя – процес руйнування структури через значні втрати води унаслідок її інтенсивного випаровування.



а)



б)

Рис. 1. Залежність втрати маси (ТГ), швидкості втрати маси (ДТГ), теплових ефектів (ДТА) за неізотермічних умов від тривалості теплової обробки модельної системи за вмісту вмісту сиру кисломолочного нежирного 40%, олії 25%, агару: а – 0,0%, б – 1,1%

З метою визначення динаміки втрат вологи, що має різні форми зв'язку з білком [5, 6] під час теплової обробки в модельній системі паст закусочних з різним вмістом агару оцінку маси кінетично нерівноцінних молекул води здійснювали за експериментальними кривими методом термогравіметрії (ДТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА) за неізотермічних (рис. 1, 2).

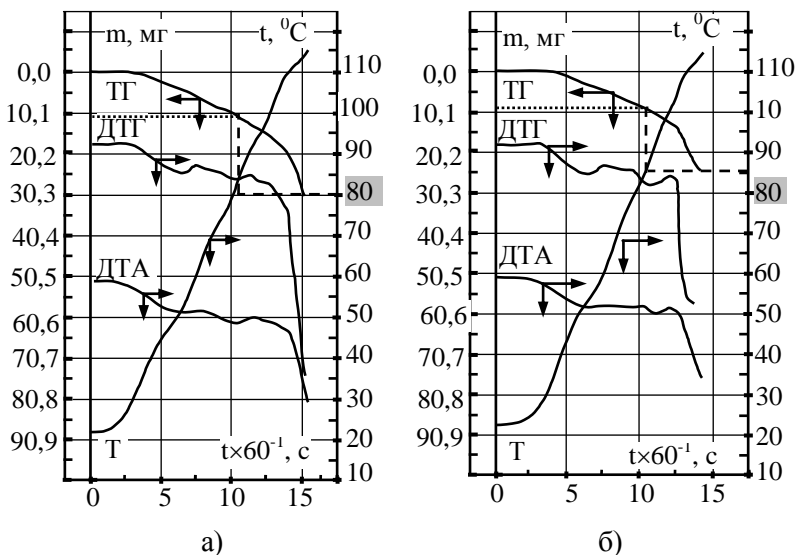


Рис. 2. Залежність втрати маси (ТГ), швидкості втрати маси (ДТГ), теплових ефектів (ДТА) за неізотермічних умов від тривалості теплової обробки модельної системи за вмісту вмісту сиру кисломолочного нежирного 40%, олії 25%, агару: а – 1,3%, б – 1,5%

По дериватограмі модельної системи паст закусочних (рис. 2) можна визначити характеристичні температури ступенів дегідратації, деструкції білкових речовин і температурні інтервали стійкості проміжних з'єднань підтверджені піками ендотермічних ефектів, що супроводжуються випарюванням вологи і можливим виділенням газоподібних фракцій.

Під час нагрівання в температурному інтервалі 35...55°C (I

діапазон –початок поліморфних перетворень білка) виникає ендотермічний пік у всіх зразках, що відображає теплові процеси, які відбуваються в модельній системі паст під час інтенсивного виділення води. Внаслідок теплового впливу втрати води модельною системою паст закусочних без агару та з агаром концентрацією  $1,1\pm 0,1$ ,  $1,3\pm 0,1$ ,  $1,5\pm 0,1\%$  відповідно складають  $11,0\pm 0,5$ ;  $5,8\pm 0,3$ ;  $4,8\pm 0,2$ ;  $3,2\pm 0,2\%$ . Це може бути вільна не зв'язана або механічно зв'язана вода, яка знаходиться в пустотах системи.

В температурному інтервалі  $55\dots 75^{\circ}\text{C}$  (II діапазон – основний діапазон теплової обробки для модельної системи паст з концентрації агару до  $1,1\%$  виникає ендотермічний пік в зразках без агару за температури  $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ , а з концентрацією  $1,1\pm 0,1\%$  за температури  $75\pm 2^{\circ}\text{C}$ , який відображає теплові процеси, що відбуваються в модельній системі паст під час теплової обробки інтенсивність виділення води відповідно до концентрації агару змінюється і становить  $7,6\pm 0,5$ ,  $5,9\pm 0,5$ ,  $4,4\pm 0,2$ ,  $3,7\pm 0,2\%$ . Це може бути частина механічно зв'язаної води, яка знаходиться в комірках білокмісткої компоненти, та осмотично зв'язана вода під час формування емульсії.

В температурному інтервалі  $56\dots 86^{\circ}\text{C}$  (II діапазон – основний діапазон теплової обробки для модельної системи паст з концентрацією агару  $1,3\dots 15\%$ ) на кривій ДТА виникає ендотермічний пік в зразках з концентрацією агару  $1,3\pm 0,1\%$  за температури  $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ , з концентрацією  $1,5\pm 0,1\%$  за температури  $85\pm 2^{\circ}\text{C}$ , який відображає теплові процеси, що відбуваються в модельній системі паст під час завершення процесу теплової обробки і характеризують підвищення гідратаційної здатності білка під впливом температури та часткове видалення адсорбційно зв'язаної води, що слабо зв'язана з білком. Інтенсивність втрат води відповідно до концентрації агару становить  $10,2\pm 0,5$ ;  $5,4\pm 0,2$ ;  $4,3\pm 0,1$ ;  $3,4\pm 0,1\%$ .

В температурному інтервалі  $95\dots 115^{\circ}\text{C}$  (III діапазон – деструктивних змін для модельної системи паст з будь-якою концентрацією агару) виникає глибокий ендотермічний пік в усіх зразках, який відображає теплові процеси, що відбуваються в модельній системі паст під час руйнування структури білка з виділенням газоподібних фракцій.

Для одержання даних про механізм видалення вологи по кривій ТГ розраховували ступінь змін маси  $\alpha$  (рис. 3) і будували залежність  $|\lg \alpha|$  від величини зворотної температури  $1000/\text{K}$  (рис. 4), яка виконувалась для інтервалу  $55\dots 95^{\circ}\text{C}$ , тому що саме в цьому діапазоні найбільш інтенсивно проходять процеси дегідратації

модельної системи паст закусочних про що свідчать ендоефекти на графіках дериватограм (рис.1, 2).

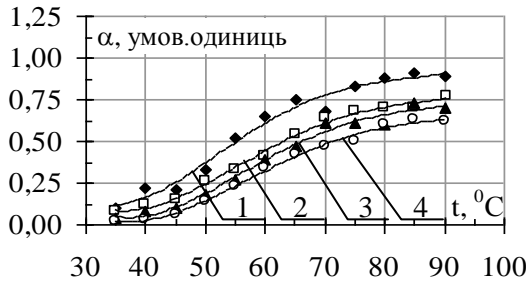


Рис. 3. Залежність ступеню змін маси в модельній системі паст закусочних від температури за вмісту агару : 1 – 0,0%, 2 – 1,1%, 3 – 1,3% , 4 – 1,5%

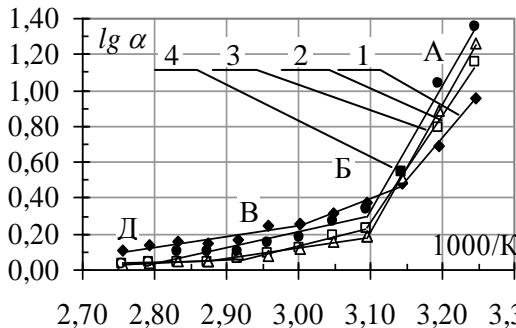


Рис. 4. Залежність логарифма ступеню змін маси паст закусочних від температури за вмісту агару: 1 – 0,0%, 2 – 1,1%, 3 – 1,3%, 4 – 1,5%

Швидкість зміни маси, що відповідає процесу дегідратації, використовували для одержання залежності зміни маси від температури. Для цього по кривій ТГ для постійних температурних інтервалів у 5 °С знаходили зміну маси  $\Delta m_1$  зразка, що відповідає кількості води, що вивільняється, при даній зміні температури.

Ступінь зміни маси  $\alpha$  (рис. 3) розраховували як відношення  $\Delta m_1$  до загальної кількості води, що міститься в модельній системі, видаленої наприкінці процесу дегідратації з кривої ДТГ. Загальна втрата маси при нагріванні до 95 °С паст закусочних без агару (зразок 1) складає 15,5%, з 1,1% агару (зразок 2) – 14,85 %, з 1,3% агару (зразок 3) – 12,5% та з 1,5% агару зразок 4 – 9,92% .

Отримані криві ТГ у координатах  $\alpha$ -t (рис. 3) мають S-

подібний вигляд, що характеризує форми взаємодії води і сухих речовин паст закусочних з різною концентрацією агару і, як результат цих взаємодій, розходження у швидкості вивільнення води під час теплової обробки. Отже, криві залежності зміни маси модельної системи паст закусочних від температури дозволяють вивчити кінетику нерівноцінних форм зв'язку вологи і відбивають різну швидкість дегідратації готового продукту.

На першій стадії, за температури 310...323<sup>0</sup> К (рис. 4) ділянка *АБ*) відбувається видалення «вільної» чи механічно зв'язаної (капілярної) вологи, що має невисоку енергію зв'язку із продуктом. Спочатку вивільнюється вода, що утворює структурну сітку молекул води, зв'язаних між собою водневими зв'язками. При цьому десорбція капілярної води характеризується більш низькими величинами енергії активації порівняно з водою, що вивільнюється на другій стадії процесу. На другій стадії (ділянка *БВ*), у процесі нагрівання за температури 323...358<sup>0</sup> К, частина осмотично та імобілізаційно зв'язаної вологи, що утримується в замкнутих осередках білкових міцел, вивільнюється в наслідок розгортання їхніх поліпептидних ланцюгів у результаті порушення міцелярних і гідрофобних взаємодій білків з водою.

В інтервалі температур 358...363<sup>0</sup>К на третій стадії (ділянка *ВД*) починається вивільнення незначної частини слабо зв'язаної адсорбційної вологи полімолекулярних шарів усередині часток модельної емульсії. Вода, що при цьому виділяється, утворює кілька наступних шарів молекул більш міцно зв'язаних з білком модельної системи паст закусочних.

За температури 363...388<sup>0</sup>К ймовірно відбувається деструкція білкових речовин модельної системи паст закусочних, що супроводжується закінченням інтенсивної втрати маси. Глибокий пік ендотермічного ефекту за температури 388 К, вірогідно характеризує процес вивільнення молекул міцно зв'язаної адсорбційної вологи і хімічно зв'язаної вологи з виділенням газоподібних фракцій та руйнуванням структури білка.

**Висновки.** Отже, під час нагрівання в неізотермічних умовах температурний інтервал видалення слабо зв'язаної вологи приблизно однаковий і в зразка без агару складає 35...45<sup>0</sup>С у інших зразках знаходиться в діапазоні 35...50<sup>0</sup>С, температурний інтервал видалення осмотично зв'язаної вологи зі збільшенням вмісту агару: 0,0; 1,1±0,1; 1,3±0,1; 1,5±0,1% відповідно зростає і складає 45...68<sup>0</sup>С, 50...72<sup>0</sup>С, 50...80<sup>0</sup>С, 50...85<sup>0</sup>С. Інтервал температур, що характеризує видалення

адсорбційно зв'язаної вологи зі зростанням концентрації агару відповідно скорочується і складає 68...90<sup>0</sup>С, 72...90<sup>0</sup>С, 80...90<sup>0</sup>С, 85...90<sup>0</sup>С. Маса зразка різко знижується тільки за температури вище 95<sup>0</sup> С, що можна пояснити складністю макромолекул яр-ної структури модельної системи паст закусочних, очевидно, в наслідок введення в рецептуру агару, що забезпечує більш високий рівень зшивки макромолекул (рис. 4) і уповільнює процес дегідратації [7, 8]. За температури вище 115±3<sup>0</sup>С спостерігається повне розкладання модельної системи паст закусочних з деструкцією білка і втратою всієї вологи, що міститься в системі.

### Список літератури

1. Берг Л. Г. Введение в термографию.– М.:АН СССР, 1961.- 486 с.
2. С. D. Doyle. J. Appl. polymer Sci., -1961.Vol. 5. P. 285.
3. Пат. 71798 А Україна, МКП А23 С 19/08. Спосіб отримання пастоподібного плавленого сиру емульсійного типу /Гурський П.В., Перцевий Ф.В., Гринченко О.О., Савгіра Ю.О., Машкін М.І., Полевич В.В., Париш Н.М. Заявл. 26.12.03; Опубл. 15.12.04; Бюл.№12.
4. E. S. Freeman, B. Carrol. J. //Phys. Chem.- 1958.-Vol. 62. P. 394.
5. Пилюян Г. О. , Новикова О. С. //Неорганическая химия.- 1967.-№12. С. 602.
6. Пилюян Г.О., Новикова О.С. //Неорганические материалы.- 1966.-№2. С. 1298.
7. Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. -М.: Наука, 1964.-284 с.
8. Перцевой Ф.В., Савгира Ю.А., Фоцан А.Л., Гринченко О.А., Пивоваров П.П. и др. Технология переработки продуктов питания с использованием модификаторов./Монография.-Харьков.: ХДАТОХ, 1998.- 177 с.

### Аннотация

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АГАРА НА ПРОЦЕСС ДЕГИДРАТАЦИИ ПАСТЫ ЗАКУСОЧНОЙ С ПОМОЩЬЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

*Термогравиметрическим методом исследовано влияние концентрации агару на потери массы и скорость преобразований,*

*которые происходят в закусочной пасте при постоянной скорости ее нагревания в неизотермических условиях. Установлено влияние агара на диапазоны дегидратации, которые происходят во время тепловой обработки пасты закусочной и зависят от различных форм связи влаги.*

## **Abstract**

### **INVESTIGATION OF THE EFFECT AGAR ON DEHYDRATION PASTE SNACK WITH DIFFERENTIAL TG**

*Thermogravimetric method investigated the effect of agar concentration on the rate of mass loss and changes that take place in a diner pasta at a constant rate of heating in nonisothermal conditions. The effect of agar on the ranges of dehydration, that occur during thermal processing pasta diner and depend on various forms of moisture.*