

Проектирование и моделирование новых продуктов питания

УДК 664.854/.859; 664.844; 536.621.2

DOI: 10.14529/food190405

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОСТОЯНИЯ БИОПОЛИМЕРОВ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

В.В. Кононенко¹, В.Я. Черных², О.А. Годунов², Д. Гербел³

¹ *Институт биологического приборостроения с опытным производством РАН, г. Пущино, Московская область, Россия*

² *Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности, г. Москва, Россия*

³ *BETA Tech s.r.o., Братислава, Словацкая Республика*

Критерием сохранения молекулярного состава нужного полезного вещества в растительном порошке считается сохранение воды. Активная влажность и температура стеклования отражают содержание воды, связанной в этих молекулах. Для оценки характеристик растительных порошков установили зависимость температур фазовых переходов, регидратационных свойств от размера частиц, молекулярной массы и активной влажности. Для достижения данной цели проведено калориметрическое исследование. Обнаружено, что температура замерзания влажного порошка с активной влажностью ниже 0,926 смещается ниже нуля при колебании температур и в результате перекристаллизации. Определено, что характеристики порошков зависят от их размера частиц. У растительных порошков с более мелкими частицами и с низкой молекулярной массой температуры стеклования и замерзания ниже, регидратация ниже. Определено, что для растительных порошков с температурой стеклования не выше 153–170 °С температура 120 °С это предельная температура нагрева, отвечающая за влагосвязывание при регидратации. Для оценки связи свободной и связанной фракций воды и активной влажности разработан калориметрический метод раздельного определения фракций воды. Для оценки изменения микроструктуры овощных порошков при их тепловой обработке, которой они будут подвергаться, например, при выпечке хлебобулочных изделий, были получены кривые энтальпии. На термограммах наблюдается два эндотермических пика: первый, в диапазоне от 50 до 140 °С, отражающий процесс испарения воды; второй, на уровне 150 °С (для порошков моркови и свеклы) и 172 °С (для порошка тыквы), отражающий переход первоначальной волокнистой или кристаллической структуры в пластическое или расплавленное состояние. Это говорит о том, что при выпечке хлеба, в рецептуру которого входят порошки, не будет происходить их термического разложения, так как мякиш хлеба прогревается максимум до 96–98 °С, т. е. при производстве хлебобулочных изделий нативные физиологические свойства порошков сохраняются.

Ключевые слова: дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК), теплофизические характеристики (ТФХ), активность воды или активная влажность (ав), температура стеклования (Тс), температура замерзания (Тз), воспроизводимость термограмм, структура биополимеров.

Введение

При производстве обогащенных и функциональных продуктов в качестве сырья могут применяться продукты переработки растительных биоресурсов, в т. ч. овощей, фруктов, ягод, зелени и иного растительного сырья. Это более экономически дешевый метод, к примеру, за счет внесения порошков моркови, столовой свеклы, кабачка, тыквы, топи-

намбура, белокочанной капусты, яблока и др., кардинально улучшить обеспеченность населения макро- и микронутриентами, витаминами, пищевыми волокнами и другими биологически активными веществами. Сухие порошки овощного происхождения, инулины, клейковина находят все более широкое применение в пищевой промышленности как добавки (функциональные продукты), улуч-

шающие качество производимых продуктов и придающие им новые полезные свойства для оздоровительного и профилактического назначения. В основном растительные порошки – это аморфные твердые вещества с хорошими технологическими свойствами, которые могут превзойти их кристаллических аналогов.

Крахмал, пищевые волокна и не усваиваемые олигосахариды относятся к пребиотикам. Применение растительных добавок приводит к совершенствованию технологии получения традиционных и новых пищевых продуктов, развитию торговли, приводящее к необходимости перевозки пищевых продуктов, в том числе скоропортящихся, на большие расстояния. Для обоснования использования в производстве продуктов сырья растительного происхождения, как дополнительных компонентов в рецептурах, необходимо изучение комплекса теплофизических характеристик (ТФХ) растительных добавок и влияния их на свойства основного сырья. Это объясняется тем, что с помощью ТФХ оценивается продолжительность холодильных процессов, режимов отопления, размораживания, сушки через особенности происходящих внутри продуктов фазовых превращений, отражающие сохранность и качество [1, 2]. Зная ТФХ, выбирается оптимальный режим технологической обработки и хранения. К ТФХ относятся: энтальпия, теплоемкость, коэффициент теплопроводности, теплота фазовых переходов. Методы изучения ТФХ полимеров, такие как реологический (термомеханический), оптический, хроматографический, СВЧ излучением и ЯМР дают косвенную информацию, а тепловой метод непосредственно определяет ТФХ [3]. Исключение – метод определения химического состава, но уступающий тепловому методу по длительности проведения. Методы, основанные на тепловом воздействии, получили большое распространение и послужили основой для создания серийно выпускаемых теплофизических приборов [1].

Самым информативным фундаментальным методом исследования ТФХ и влагосодержания пищевых сред во всем температурном диапазоне является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

ДСК имеет высокую чувствительность и позволяет проводить измерения тонких тепловых эффектов смещения как жидких, так и разнофазных (например, жидких и порошко-

вых) компонентов, изучать как физико-химические процессы смачивания, гелеобразования, коллоидных взаимодействий, так и процессы химических реакций. В исследуемом веществе фазовый переход 1 и 2 рода на термограммах проявляется пиком и перегибом в характерном температурном диапазоне, соответственно.

Ниже представлены используемые параметры фазовых переходов.

1. Температура начала пика, определяется как точки пересечения касательных линий.

2. Температура максимума, температура минимума пика как конечная.

3. Площадь пика, которая определяет энтальпию процесса фазового перехода первого рода.

4. Воспроизводимость пика термограммы, отражающая термопластичность или терморективную образца. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода при термопластичности образца. Если пик не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода при терморективности образца. Термопластичные вещества размягчаются при нагреве и самопроизвольно восстанавливаются при охлаждении. Терморективные отвердевают при нагревании [4].

Если пик отличается от исходного, это говорит о частичной обратимости процесса. Для проверки этого предположения в последующих экспериментах останавливают прогрев в момент завершения пика теплопоглощения или раньше, затем охлаждают и повторно нагревают [5]. Влияние влажности образца приводит к необходимости учета обратимости фазовых переходов, таких как льдообразование, плавление и кипение, конденсация, которые сильно влияют на изменение свойств продуктов при разрушении гигроскопичных структур. Если пик воспроизводится, значит изменения обратимы, и произошло, например, восстановление влажности после регидратации или кристаллизация структуры.

5. Перегиб термограммы с температурными точками – начало, середина и конец – характеризует процесс стеклования (T_c) [2]. Температура стеклования является одной из основных характеристик полимеров. T_c допускается называть температурой пластификации. Это фазовый переход второго рода, связанный с изменением теплоемкости при переходе первоначально волокнистой струк-

туры в пластичное состояние. Полимеры при температурах выше температуры стеклования находятся в пластичном состоянии, а при температурах ниже температуры стеклования в твердом и достаточно хрупком состоянии. По-другому температура стеклования – температура равновесия между двумя фазами: полужидкой, преобладающей при высокой температуре, и стекловидного твердого вещества, преобладающего при низкой температуре. Температура хранения ниже T_c не влияет на аморфную форму вещества [3].

При увеличении температуры выше T_c линейные полимеры пересекают эластичную область текучести и в конечном счете становятся подобными свободно текущим (жидкая область текучести), в то время как поперечно связанные полимеры остаются в эластичном состоянии до температуры разложения полимера, тем более что сформированная сеть подавляет текучесть. Составы низкомолекулярной массы, совместимые с полимерами, придают пластичность цепи и понижают температуру стеклования. Например, температура стеклования вещества сдвигается в сторону снижения при возрастании его гидратации [6, 7]. Наиболее распространенный пластификатор для гидрофильных полимеров – вода. Недавние исследования [8, 9] показали, что температура стеклования может зависеть от наличия пластификаторов, таких как вода, увеличивая подвижность полимерных цепей и снижая значение температуры стеклования, что влияет на кристаллизацию аморфной матрицы. Пластификатор забирается в промежутки между молекулами полимера и отодвигает их друг от друга. Получающееся увеличение расстояния между макромолекулами – это свободный объем. Когда это происходит, макромолекулы могут скользить друг относительно друга гораздо легче и при меньших температурах, чем они могли это делать без пластификатора. Таким образом, с пониженным T_c полимер станет более податливым и с ним станет легче работать. Температура стеклования интенсивно изучается [10–12]. Для системного подхода к интерпретации физической сущности наблюдаемых процессов в веществе при термообработке проводятся исследования зависимости ТФХ от состава [12], химической структуры, молекулярной массы [13], активной влажности [14, 15], механической деформации [16], вязкости [17] и релаксации аморфной матрицы [18, 19, 31]. В рабо-

те [14] уровень влажности между 6 и 11 % рекомендуется для получения нужной температуры стеклования продукта, который не будет крошиться. В работе [20] определена зависимость температуры стеклования и активной воды – у порошков с более высокой температурой стеклования более высокая активность воды. Авторы работы [21] понимают термин стеклование как желатинизация (гелеобразование). Для низких значений температуры стеклования веществам свойственна высокая гигроскопичность, поэтому сухой продукт становится липким, и эта температура стеклования понимается как температура слипания [22]. Масса образца уменьшается в результате удаления связанной воды, которая существует вблизи растворенного вещества и других неводных компонентов. Связанная вода имеет уменьшенную молекулярную подвижность и другие свойства, отличающиеся от свойств свободной массы воды в той же системе [23].

С помощью ТФХ регулируются свойства, качество и стабильность пищевого продукта [13]. Например, методом криосканирующей электронной микроскопии была определена потеря глютена в матрице в течение первых 20 дней хранения при колебании температурного режима из-за перекристаллизации [24]. А хранение при постоянной температуре чуть ниже начала таяния льда оказывает еще более пагубное влияние на механические особенности сети глютена. Теплофизические характеристики клейковины, подвергнутой термообработке, важны как с технологической точки зрения, так и с медицинской как критерий термоустойчивости, по которому можно контролировать аллергию на пшеничную продукцию после приема внутрь. Калориметрическим методом легко распознать структуру полимера – аморфную и кристаллическую, что важно, к примеру для контроля расщепления инулина, разлагающегося на олиго- и дисахариды, вплоть до фруктозы и глюкозы, так как только когда в продукте не более 5 % фруктозы и глюкозы, полученный порошок будет с пониженной гигроскопичностью [25]. В работе [26] показана связь теплофизических изменений в сети клейковины с реологией теста. Так, клейковина с низкой температурой стеклования приведет к слабому тесту.

Зная температурные зоны и условия связывания воды, можно управлять силой влаги, которая способна поддержать процессы, раз-

рушающие пищевые продукты, такие как рост микроорганизмов и гидролитические химические реакции. Состояние воды в продуктах определяется различными характеристиками, среди которых: водосвязывающая способность, энергия связи влаги и др. В последнее время все большее значение приобретает показатель «активность воды» или активная влажность (*A_v* или *A_w* – английский) как наиболее перспективный и информативный. Низкой активностью воды считается от 0,03 до 0,70. Существует заблуждение, что бактерии не способны выживать и расти в продуктах с низкой активностью воды (менее 0,7) [27]. Продукты с низкой активной влажностью не являются микробиологически безопасными и требуют определенных условий хранения, если не прошли нужной обработки. В работе [28] показано, что сальмонеллы могут существовать в сухой детской смеси. Замораживание является наиболее распространенным способом консервирования многих пищевых продуктов. Необходимый эффект при этом достигается в большей степени от воздействия низкой температуры, чем от образования льда. Образование льда в клеточных структурах пищевых продуктов и гелях имеет два важных следствия: а) неводные компоненты концентрируются в незамерзающей фазе (незамерзающая фаза существует в пищевых продуктах при всех температурах хранения); б) вся вода, превращаемая в лед, увеличивается на 9 % в объеме. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии или ядерным магнитным резонансом (ЯМР) определяется не замерзающая вода (сильно связанная). Во время замораживания вода переходит в кристаллы льда различной, но достаточно высокой степени чистоты. Все неводные компоненты поэтому концентрируются в уменьшенном количестве незамерзающей воды. Благодаря этому эффекту, незамерзающая фаза существенно изменяет такие свойства, как pH, титруемая кислотность, ионная сила, вязкость, точка заморзания, поверхностное натяжение, окислительно-восстановительный потенциал. Структура воды и взаимодействие «вода – растворенное вещество» также могут сильно изменяться. Эти изменения могут увеличить скорости реакций. Таким образом, замораживание имеет два противоположных влияния на скорость реакций: низкая температура как таковая будет ее уменьшать, а концентрирование компонентов в незамерзающей

воде иногда увеличивать. Так, в ряде исследований показано, что при замораживании происходит увеличение скорости реакций неферментативного потемнения, имеющего место при различных реакциях. Фактор возможности увеличения скорости различных реакций в замороженных продуктах необходимо учитывать при их хранении, поскольку это будет влиять на качество продуктов. Поэтому важно проводить калориметрические исследования для определения воспроизводимости температур заморзания.

Объекты и методы исследований

При проведении работы использовали растительные порошки: инулин Beneo GR от Orafit и Cosucra Groupe Warcoing (Бельгия), клейковина фирмы Henan Lotus Flour Co (Китай) и порошки, приготовленные конвективным методом сушки и измельчения из мякоти столовой свеклы, красной моркови, тыквы, банана от ООО «НПО АгроПромРесурс» (Россия). Исследования проводились системой термического анализа, состоящей из дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-10МА производства ИБП РАН (Россия, г. Пущино).

Метрологические характеристики прибора калибровалась по сертифицированным стандартным образцам температур и энергий плавления нафталина ($80,28 \pm 0,2$ °С, 150 Дж/г), индия ($156,45 \pm 0,2$ °С, 28,44 Дж/г) и олова ($231,75 \pm 0,3$ °С, 60,67 Дж/г) по методическим указаниям МИ496-84. Термограммы как при калибровке, так при исследовании образцов регистрировали при скорости сканирования 4 и 8 °С/мин. Результаты калибровки по энергии плавления применяются для определения количества испарившейся воды только для термограмм, полученных в негерметичных контейнерах, т.е. при постоянном давлении, равном атмосферному.

Для охлаждения калориметрического блока использовался охладитель Huber TC45F (Германия). Для этого в охлаждающий термостат калориметра вместо традиционно используемого жидкого гелия заливалось минеральное масло, в которое помещался змеевик теплообменника охладителя.

Обработка информации проводилась с применением прикладной программы DSMCALC к ДСМ-10Ма для определения температуры переходов, энергии и площадей пиков, зарегистрированных на термограммах. При этом для удельной теплоты испарения

свободной воды принято справочное значение 2256,2 кДж/кг, а для удельной теплоты таяния льда – значение 330 кДж/кг. Для пересчета площади пика в энергию использовались результаты калибровки по пику плавления эталонного образца индия и пикам таяния известного количества дистиллированной воды, замороженной в ячейке калориметра.

Подготовка образцов заключается в их гидратации и взвешивании. Одни пробы клейковины и овощных порошков исследовали с низким содержанием влаги, не больше 10 %, другие – с преобразованием этой нативной формы в гидратированную. Для гидратации образцов использовали дистиллированную воду.

Исследованы 3 группы образцов:

1 группа образцов – нативные растительные порошки массой от 10 до 30 мг с влажностью не больше 10 %.

2 группа образцов – замороженные растительные порошки с высокой влажностью, приготовленные смешиванием сухого растительного порошка с дистиллированной водой в пропорции: на 10 мг сухого порошка 2 мг воды.

3 группа образцов – замороженные влажные растительные порошки, приготовленные смешиванием сухого порошка с дистиллированной водой в пропорции: на 10 мг сухого порошка 5 мг воды. Перед измерениями образцы подвергались замораживанию.

По 10 образцов каждой группы сканировали до температуры 210 °С и по 3 образца каждой группы сканировались не во всем диапазоне температур, а до завершения каждого проявленного термического эффекта.

Для проверки обратимости процесса дегидратации в биополимере с влажностью не выше 10 % использовали процедуру повторного прогрева: образец охлаждается, после чего заново регистрируется термограмма, отражающая зависимость теплоемкости образца от температуры.

Учитывали температуры стеклования и точки плавления (замерзания) льда в порошках как альтернативный подход контроля качества образцов, предложенный в работе [5, 32].

По формуле из работы [29] определяли активность воды для проб с высокой влажностью. Для этого калориметром ДСМ-10 измеряли криоскопическую температуру (t_3) гидратированного порошка:

$$\lg A_w = 1,152 - 314,7 \frac{1}{t + 273,15}, \quad (1)$$

где t (t_3) – температура начала замерзания (криоскопическая температура) высоковлажного пищевого продукта, °С., $\lg A_w$ – логарифм параметра активности воды.

Криоскопическим методом, используя прибор ДСМ 10 вместо прибора Бекмана [30], определяли молекулярный вес по разности между точками замерзания чистого растворителя (воды) и раствора с образцом по формуле:

$$M = K_{кр} \frac{m \cdot 100}{t \cdot L}, \quad (2)$$

где M – молекулярный вес растворенных веществ, $K_{кр}$ – криоскопическая константа растворителя, 1,86 для воды (табличное значение), m – навеска вещества, г; t (Δt) – разность между точками замерзания чистого растворителя (t_1) и испытуемого раствора (t_2), ($\Delta t = t_1 - t_2$) °С; L – навеска растворителя (воды), г.

Результаты и их обсуждение

По полученным калориметрическим термограммам растительных порошков с разной влажностью (W) определены криоскопические температуры (T_3), температура стеклования (T_c) как середина перегиба термограммы и активная влажность (A_w), молекулярная масса порошков, представленные в табл. 1. В таблице прочерком (–) обозначены данные, которые не определены. Начальные данные по размерам частиц взяты из спецификаций от производителей растительных порошков. Из табл. 1 и 2 видно, что у порошков с большим размером частиц и большей молекулярной массой свойственны более высокие температуры стеклования. Определена температура стеклования 40 °С для гидратированного глютен (клейковины). Низкая температура стеклования объясняется удлинением цепи полимера и возрастанием свободного объема полимера [33].

Определенные в данной работе температуры стеклования клейковины соответствуют данным из работ [34, 35], где температура стеклования для влажной клейковины составила 50,14 °С и для образца клейковины с очень низким содержанием воды составила 453 К (179,85 °С). В нашей работе определенная активность воды инулина совпадает с определенной в работе [36] активностью воды 0,926 для суспензии инулина, содержащей 30 % инулина и 70 % воды. Определена зависимость

Таблица 1

Характеристика растительных порошков

Наименование порошков	T _c при W 10 %, °C	T _c при W 20 %, °C	T _з при W 20 %, °C	Ав при W 20 %, усл.ед.	Молекулярная масса, Да	Диаметр частиц, d _{экв} , мкм
Клейковины	180	40	0	0,9997	–	150–180
Инулина аморфного	125 и 153	40	0	0,926	–	80–200
Тыквы	172	–	–8	0,9228	1162,5	139
Банана	136	115	–12	0,885	775	120
Столовой свеклы	150	–	–15	0,857	620	127
Красной моркови	150	–	–15	0,857	620	131

Таблица 2

Физико-химические характеристики растительных порошков

Наименование показателей	Значение показателей для порошков			
	красной моркови	столовой свеклы	тыквы	банана
Влажность, W, %	8,4	8,0	7,9	7,0
Средний эквивалентный диаметр частиц, d _{экв} , мкм	131	127	139	120
Насыпная плотность, ρ _n , кг/м ³	477	559	615	310

температуры стеклования и температуры заморзания воды в растительных порошках с характерной активной влажностью (Ав). В работе [37] говорится о том, что сушка растительных объектов методом СВЧ при пониженном давлении по сравнению с конвективной сушкой позволяет достигнуть более низкой активной влажности и лучшей устойчивости к деформации при сжатии. Что подтверждается данной работой, более низкая устойчивость к сжатию у растительных порошков с размером частиц 120–139 мкм, таких как тыквенного, бананового, свекольного, морковного, полученных конвективной сушкой. В работах [18, 38, 39] показана важность пористости и размера частиц вещества. Аморфные порошки с частицами меньшего размера склонны к структурной релаксации аморфной матрицы и комкованию [18]. В работе [18] определено, что T_c не меняется у аморфной матрицы сахаров при сжатии, а меняется T_c от размера частиц. На рис. 1 показана определенная в результате

данной работы зависимость температуры стеклования (T_c) сухих порошков и температуры заморзания воды (T_з) после гидратации порошков. На графике использованы также точки, которые получены предварительной калориметрией разных овощных порошков, не представленных в табл. 1. Для сухих порошков с низкой температурой стеклования до 150 °C после гидратации характерны более низкие температуры заморзания, для порошков с высокой температурой стеклования выше 153 °C после гидратации характерна температура заморзания ближе к 0 °C. Согласно источнику [40] о классификации пищевых продуктов по величине активности воды исследованные растительные порошки даже при небольшой гидратации, приобретающие Ав от 0,857, относятся к группе продуктов с критически высокой активной влажностью. Хотя теоретически из работ [41, 42] у разных сухих растительных порошков изначально низкая активная влажность (ниже 0,6). Дополнительную информа-

цию о свойствах фракций воды и их взаимодействии в растительном порошке дает исследование термических процессов в области температур таяния воды, где проявится разница температур таяния свободной и связанной воды. Предварительные результаты таких исследований позволят наблюдать отдельно эффекты для этих двух фракций воды в гидратированных порошках банана, тыквы, свеклы и моркови. На рис. 2 приведены типичные термограммы гидратированного овощного порошка, показывающего эффект перекристаллизации воды. Один и тот же образец дважды замораживался и сканировался. Замораживание образца для второго сканирования проводилось сразу же после первого сканирования.

Термограммы замороженных влажных порошков содержат по два четко разрешенных пика. Первый из них отражает таяние фракции связанной воды с температурой начала плавления $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, второй – таяние фракции свободной воды с температурой начала плавления $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 2 термограмма 1 соответствует первому сканированию, и показывает примерно одинаковое количество воды в этих фракциях, а термограмма 2 демонстрирует существенное увеличение массы связанной воды относительно свободной. Это свидетельствует о том, что за время между первым и вторым сканированием в образце произошло связывание ранее свободной воды и ее перекристаллизация. Для исследования возобновляемости проб (с влажностью не выше 10 %), обусловленной изменением способности влагопоглощения, было проведено двукратное сканирование проб до конечной температуры 120 и 150 $^{\circ}\text{C}$. Для контрольного образца второе сканирование проводили сразу после первого, а для остальных – с выдержкой времени в течение 24 часов при комнатной температуре и нормальной влажности. Пик испарения воды исключается при втором сканировании без выдержки времени. Полученные результаты повторного сканирования образцов после первого сканирования до 150 $^{\circ}\text{C}$ и выдержке их в течение 24 часа в нормальных условиях, показывают, что у сухих порошков клейковины и инулина пики возобновляются на 100 %, у овощных порошков – примерно на 50 %. У овощных порошков на 100 % возобновляются пики, только если первый прогрев не превышал 120 $^{\circ}\text{C}$.

В результате проведенных экспериментальных исследований теплофизических

свойств растительных порошков в соответствии с блок-схемой, описывающей процедуры разработки методики введения поправок на систематические погрешности измерения теплофизических свойств веществ, представленной в работе [43], пришли к мнению о необходимости разработки методики определения разных фракций воды в порошках.

Для изучения разных фракций воды, которые замерзают и испаряются, по-разному необходимо разработать метод исследования с использованием высокочастотных измерительных устройств, обладающих быстротой действия и более широким температурным диапазоном показаний в сравнении с другими методами.

Изучение известных методов и устройств показало, что их применение для измерения фракций связанной и свободной влажности порошков имеют ограничения, такие как перекрывающиеся параметры этих фракций и малоинформативности данных в связи с температурным интервалом ограниченным 100 $^{\circ}\text{C}$. Вследствие этого возникла необходимость разработать метод отдельного определения содержания свободной и связанной воды в образцах с использованием дифференциального сканирующего калориметра. Суть способа заключается в том, что образец нагревают до необходимой температуры и затем охлаждают до отрицательной температуры ниже температуры замерзания, входящей в состав образца воды, затем взвешивают образец и регистрируют с применением дифференциального сканирующего калориметра термограмму образца в негерметичном контейнере в диапазоне температур от этой отрицательной температуры до температуры испарения всей воды, и повторно взвешивают образец. Необходимая температура – это температура, для которой исследователю необходимо знать содержание в исследуемом образце связанной воды. Проводится определение для каждого образца необходимого температурного диапазона и продолжительности сушки по пику термограммы, соответствующему термической реакции влажности, как в работе [44]. Выбирается температура сканирования калориметром до высокой температуры при высокой влажности, низкая и промежуточная температура при низкой и средней влажности образца. По разности результатов взвешиваний определяют суммарное содержание воды в образце, по энергии полученного на термограмме пика плавления с началом при

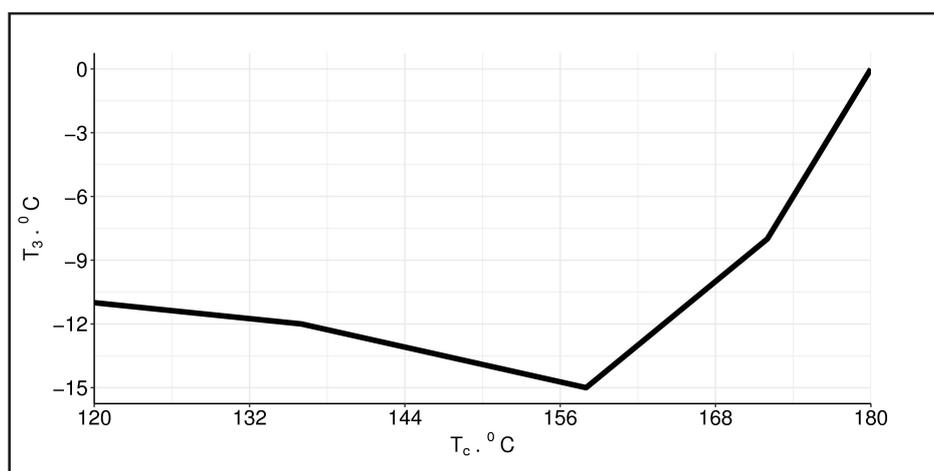


Рис. 1. Взаимосвязь между температурами стеклования (T_g) и заморозания (T_z) растительных порошков

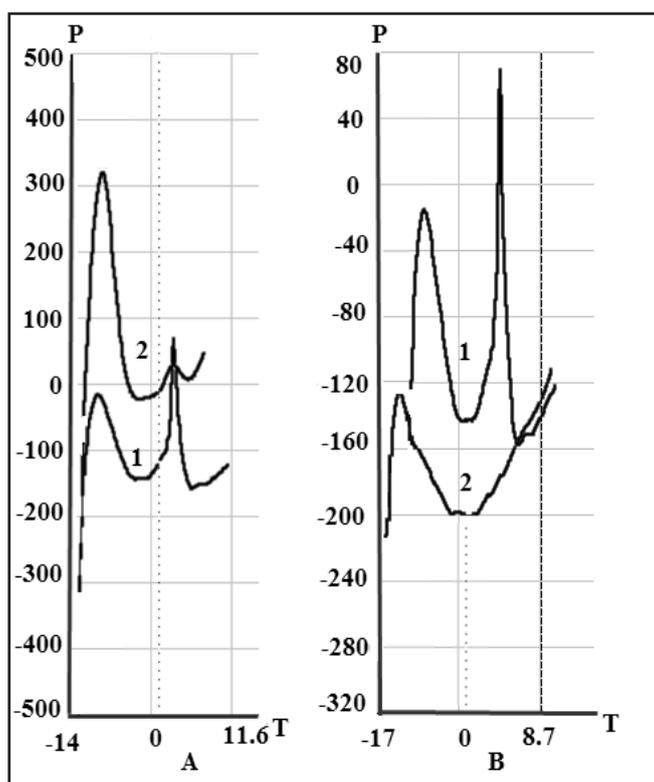


Рис. 2. Термограммы таяния замороженной воды при двух последовательных циклах сканирования образцов влажного овощного порошка. Термограммы: А – сканирование образца с влажностью 20 %; В – сканирование образца влажность 50 %

температуре $0\text{ }^\circ\text{C}$ и известной удельной энергии таяния воды определяют содержание свободной воды, а по разнице между суммарным содержанием воды и содержанием свободной воды определяют содержание связанной воды.

Для оценки изменения микроструктуры овощных порошков при их тепловой обработ-

ке, которой они будут подвергаться, например, при выпечке хлебобулочных изделий, были получены кривые энтальпии с использованием прибора – микрокалориметра «ДАСМ-10», который обеспечивал нагрев проб порошков от 50 до $215\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $8\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 3).

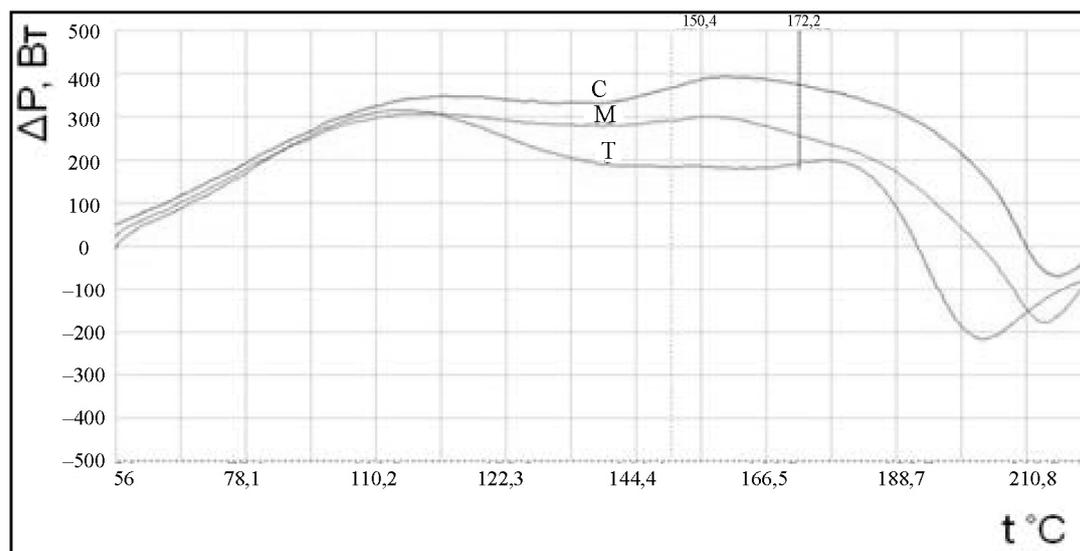


Рис. 3. Изменение энтальпии овощных порошков при их нагревании:
С – порошок столовой свеклы; М – порошок красной моркови; Т – порошок тыквы

На термограммах (см. рис. 3) наблюдается два эндотермических пика: первый, в диапазоне от 50 до 140 °C, отражающий процесс испарения воды; второй, на уровне 150 °C (для порошков моркови и свеклы) и 172 °C (для порошка тыквы), отражающий переход первоначальной волокнистой или кристаллической структуры в пластическое или расплавленное состояние. Это говорит о том, что при выпечке хлеба, в рецептуру которого входят порошки, не будет происходить их термического разложения, так как мякиш хлеба прогревается максимум до 96–98 °C, т. е. при производстве хлебобулочных изделий нативные физиологические свойства порошков сохранятся. На поверхности корки хлеба, которая прогревается до 180 °C, наоборот, произойдет плавление порошков, которое будет способствовать повышению её глянцеvitости и степени равномерности окраски.

Заключение

Определены для гидратированных и сухих растительных порошков температуры стеклования, замерзания и величины активной влажности и молекулярной массы. Определенные температуры стеклования сухих растительных порошков имеют значения выше 136 °C, как и в работе [45]. Как в работах [8, 9], определили смещение T_g после гидратации порошков. Максимальное смещение T_g у порошков с большой молекулярной массой. Как в работах [20, 41], мы обнаружили зависимость активной воды от температур стеклова-

ния и замерзания порошков. У растительных порошков с высокой активной влажностью и температура стеклования будет выше. Определено, что температуры стеклования порошков зависят от размера частиц порошка. При более мелких частицах и более низкой молекулярной массой порошков температура стеклования также ниже. Определенные в данной работе температуры стеклования растительных порошков позволят определить температуры стеклования их смесей по уравнению Гордона – Тейлора, как в работах [7, 15].

Установлено смещение температуры замерзания в более низкие значения у гидратированных растительных порошков с более низким молекулярным весом и низкой активностью воды, а также низкой температурой стеклования, что можно объяснить образованием более сильных связей биополимеров с водой. Для сухих порошков с низкой температурой стеклования до 150 °C после гидратации характерны более низкие температуры замерзания, для порошков с высокой температурой стеклования выше 153 °C после гидратации характерна температура замерзания ближе к 0 °C (см. рис. 1). Эта связь, видимо, обусловлена температурой 153 °C, теоретически являющейся максимальной температурой дегидратации порошков [46]. Поэтому температура 85 °C, принятая в работе [47] как лучшая для сушки влажного растительного сырья в промышленном применении, лучше подойдет для сушки порошков с низкой температу-

рой стеклования. При колебании температурного режима при замораживании и размораживании гидратированных растительных порошков с низкой температурой стеклования отсутствует воспроизводимость пиков термограмм образцов из-за более сильного связывания влаги и перекристаллизации за время между первым и вторым сканированиями. Обнаружено, что температура замерзания влажного порошка с активной влажностью ниже 0,926 смещается ниже нуля при колебании температур в результате перекристаллизации. Таким образом показано, что хранение гидратированных растительных порошков с более низкой активной влажностью нужно проводить в условиях достаточно низкой температуры: -8 до -15 °С. Показано, что растительный порошок с повышенной активной влажностью замерзает при 0 °С. Видимо за счет повышения концентрации в нем слабых гидрофильных связей.

Определено, что воспроизводимость термограмм ниже у растительных порошков с низкой молекулярной массой и более низкой активной влажностью. Для сухих порошков клейковины и инулина воспроизводимость термограмм высокая, так как у них высокие ТФХ и высокая активная влажность. Определено, что процент возобновляемости пика термограммы и веса образца отображает регидратацию, зависящую от конкретной предельной температуры для сохранности гидрофильной структуры в условиях низкой влажности. Теоретически известно, что температура 120 °С – это предел для процедуры контроля термомеханических процессов в биополимерах в условиях низкой влажности [45]. Также в данной работе температура 120 °С для сухих порошков с низкой активной влажностью и низкой температурой стеклования определена как предельная температура нагрева, отвечающая за влагосвязывание.

В данной работе разработан метод с использованием дифференциально сканирующего калориметра для отдельного определения содержания свободной и связанной воды в образце. Данный метод можно отнести к высокочувствительному криоскопическому методу в интервале температур $-45...-200$ °С, при условии использования аппаратуры с техническими характеристиками не ниже дифференциально сканирующего калориметра ДСМ-10 и охладителя – калориметрического блока Huber TC45.

Литература

1. Прошкин С.С. Методы и средства измерения теплофизических свойств пищевых продуктов, включая область фазовых превращений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – СПб., 2001. – 16 с.

2. Rahman M.S. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability // *Trends in Food Science technology*. – 2006. – V. 17, № 3. – P. 129–141. DOI: 10.1016/j.tifs.2005.09.009

3. Kissi E.O., Grohganz H., Lobmann K., Ruggiero M.T., Zeitler J.A., Rades T. Glass-Transition Temperature of the β -Relaxation as the Major Predictive Parameter for Recrystallization of Neat Amorphous Drugs // *J. Phys Chem B*. – 2018. – V. 122(10). – P. 2803–2808. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10105.

4. Евтушенко А.М. Реология сырья, полуфабрикатов и заготовок изделий хлебопекарного, макаронного и кондитерского производства: рабочая программа, методические указания и контрольные задания. – М., МГТУ, 2007. – 35 с.

5. Любарев А.Е., Курганов Б.И. Изучение необратимой тепловой денатурации белков методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Успехи биологической химии*. – 2000. – Т. 40. – 43 с.

6. Rosell C.M., De Barber C.B., Leon A. A differential scanning calorimetry study of wheat proteins. *Eur Food Res Technol*. – 2003. – V. 217, № 1. – P. 13–16.

7. Emily J. Mayhew, Cheyenne H. Neal, Soo-Yeun Lee, Shelly J. Schmidt. Glass transition prediction strategies based on the couchman-karas equation in model confectionary systems // *Journal of Food Engineering*. – 2017. – P. 1–16. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.07.007

8. Douglass I., Harrowell P. Kinetics of Dissolution of an Amorphous Solid // *J. Phys Chem B*. – 2018. – V. 122(8). – P. 2425–2433. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12243.

9. Drake A.C., Lee Y., Burgess E.M., Karlsson J.O.M., Eroglu A., Higgins A.Z. Effect of water content on the glass transition temperature of mixtures of sugars, polymers, and penetrating cryoprotectants in physiological buffer // *PLoS One*. – 2018. – V. 13.1. DOI: 10.1371/journal.pone.0190713

10. Mazurin O.V., Gankin, Yu.V. Glass transition temperature: problems of measurement procedures. // *Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A*.

- 2008. – V. 49, № 5. – P. 229. DOI: 10.1063/1.2965528.
11. Godey F., Fleury A., Ghoufi A., Soldera A. The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. // *J. Comput Chem.* – 2018. – V. 39(5). P. 255–261. DOI: 10.1002/jcc.25069
12. Luo X.J., Liu H., Liang H.B., Xiong L., Rao X.Y., Xie Y., He Y. Glass transition of Chinese medicine extract powder and its application // *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi.* – 2017. – 42(1). – P. 192–197. DOI: 10.19540/j.cnki.cjcmm.20161222.043
13. Levine H., Slade L. Cryostabilization technology: thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems // *Thermal Analysis of Foods.* – Elsevier Applied Science Publishers, London, 1990. – P. 221.
14. Martínez-Navarrete N., Moraga G., Talens & Amparo Chiralt. Water sorption and the plasticization effect in wafers // *International Journal of Food Science and Technology.* – 2004. – V. 39. – P. 555–562. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.00815.x
15. Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability // *Journal of Food Engineering.* – 2007. – V. 78. – P. 266–271. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.025
16. Nguyen H.T.L., Panyovai N., Paramita V.D., Mantri N., Kasapis S. Physicochemical and viscoelastic properties of honey from medicinal plants // *Food Chem.* – 2018. – V. 241. – P. 143–149. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.08.070.
17. Xu B., McKenna G.B. Evaluation of the dyre shoving model using dynamic data near the glass temperature // *The Journal of chemical physics.* – 2011. – V. 134. – P. 1249021–1249027. DOI: 10.1063/1.3567092
18. Imamura K., Kagotani R., Nomura M., Tanaka K., Kinugawa K., Nakanishi K. Influence of compression on water sorption, glass transition, and enthalpy relaxation behavior of freeze-dried amorphous sugar matrices // *International journal of pharmaceutics.* – 2011. – V. 408, № 1–2. – P. 76–83. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2011.01.052
19. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan P.F., Martin S.W. Relaxation in glass-forming liquids and amorphous solids // *Journal of applied physics.* – 2000. – V. 88, № 6. – P. 3113–3157. DOI: 10.1063/1.1286035
20. Roos Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability // *J Food Process Preserv.* – 1993. – V. 16. – P. 433–447. DOI:10.1111/j.1745-4549.1993.tb00221.x
21. Toufeili I., Lambert I.A., Kokini J.L. Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of gluten: Development of a Preliminary State Diagram // *Cereal Chem.* – 2002. – V. 79(1). – P. 138–142.
22. Jaya S., Das H. Glass transition and sticky point temperatures and stability mobility diagram of fruit powders // *Food Bioprocess Technol.* – 2009. – V. 2. – P. 89. DOI: 10.1007/s11947-007-0047-5
23. Литвяк В.В., Лукин Н.Д., Михайленко А.А., Канарский А.В. Морфологические, структурные и дегидратационные свойства инулина «Raftilin GR» // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2015. – Т. 18, № 11. – С. 94–99.
24. Kontogiorgos V., Goff H.D. Effect of aging and ice structuring proteins on the morphology of frozen hydrated gluten networks // *Biomacromolecules.* – 2007. – V. 8. – P. 1293–1299. DOI: 10.1021/bm0610471
25. Патент РФ № 2173055, 10.09.2001. Растворимый карамелизованный порошок из экстракта цикория, композиция, содержащая этот порошок, способ его получения и устройство для его осуществления / Лемар Карл (De); Гримм Руди (De).
26. Khatkar B.S., Barak S., Mudgil D.V. Effects of gliadin addition on the rheological, microscopic and thermal characteristics of wheat gluten // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2013. – V. 53. – P. 38–41. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.11.002
27. Chitrakar B., Zhang M., Adhikari B. Dehydrated Foods: Are they Microbiologically Safe? // *Crit Rev Food Sci Nutr.* – 2018. – V. 19, № 1. – P. 1–43. DOI: 10.1080/10408398.2018.1466265
28. Beuchat L.R., Komitopoulou E., Beckers H., Betts R.P., Bourdichon F., Fanning S., Jousten M.H., Ter-Kuile B.H. Low-water activity foods: increased concern as vehicles of foodborne pathogens // *J Food Prot.* – 2013. – V. 76. – P. 150–172. DOI: 10.4315/0362-028X.JFP-12-211
29. Кулагин В.Н. Изменение активности воды как показателя качества продуктов при термообработке // *Мясная индустрия СССР.* – 1982. – № 3. 13 с.
30. Левченков С.И. Методические указания к лабораторным работам «Криометрическое определение молекулярной массы и степени диссоциации растворенного вещества» для студентов дневного и вечернего от-

делений химического факультета РГУ. – Ростов-на-Дону, 2004. – С. 18. – http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys_lab/phys_lab_8.html

31. Boonyai P., Bhandari B., Howes T. Applications of thermal mechanical compression tests in food powder analysis // *International Journal of Food Properties*. – 2006. – V. 9. – P. 127–134. DOI: 10.1080/10942910500473988

32. Di X., Peng X., McKenna G.B. Dynamics of a thermo-responsive microgel colloid near to the glass transition // *J. Chem. Phys.* – 2014. – V. 140(5):054903. DOI: 10.1063/1.4863327

33. Jekle M., Becker T. Wheat dough microstructure: The relation between visual structure and mechanical behavior // *Crit Rev Food Sci Nutr*. – 2015. – V. 55(3). – P. 369. DOI: 10.1080/10408398.2012.656476

34. Alamri M.S., Mohamed A.A., Xu J., Kalyanaraman P., Rayas-Duarte P. Enthalpic relaxation of vital and protease-treated wheat gluten // *International Journal of Food Properties*. – 2014. – V. 17. – P. 187–203. DOI: 10.1080/10942912.2011.619026

35. Athamneh A.I., Griffin M., Meocha Whaley, Barone J.R. Conformational Changes and Molecular Mobility in Plasticized Proteins // *Biomacromolecules*. – 2008. – V. 9, № 11. – P. 3181–3187. DOI: 10.1021/bm800759g

36. Smits G., Daenekindt L., Booten K. Fractionated polydisperse compositions, Patent DE69512071T2 // *Google Patents* – [Electronic resource]. – 2000. – access mode: <http://google.com/patents/DE69512071T2?cl=tr>

37. Nawirska-Olszanska A., Stepień B., Biesiada A., Kolniak-Ostek J., Oziembowski M. Rheological, Chemical and physical characteristics of golden berry (*Physalis peruviana* L.) after convective and microwave drying // *Foods*. – 2017. – V. 6(8). 60. – P. 1–11 DOI: 10.3390/foods6080060

38. Bhusari S.N., Muzaffar K., Kumar P. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder // *Powder Technology*. – 2014. – P. 1–48. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.06.038

39. Nadia Djendoubi Mrad, Bonazzi C., Nourhène Boudhrioua, Nabil Kechaou, Courtois F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots

// *Journal of Food Engineering*. – 2012. – V. 111(2). – P. 403–411. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.02.001

40. Минифей Б. Шоколад, конфеты, карамель и другие кондитерские изделия. – СПб.: Профессия, 2008. – 808 с.

41. Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability // *Journal of Food Engineering*. – 2007. – V. 78. – P. 266–271. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.025

42. Bchir B., Jean-Franc T., Rabetafika H.N., Blecker C. Effect of pear apple and date fibres incorporation on the physico-chemical, sensory, nutritional characteristics and the acceptability of cereal bars // *Food Science and technology international*. – 2017. – V. 24. – P. 198–208. DOI: 10.1177/1082013217742752

43. Любимова Д.А., Пономарев С.В., Дивин А.Г. Измерение теплофизических свойств теплоизоляционных материалов методом регулярного режима третьего рода: монография / под науч. ред. С.В. Пономарева. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 80 с.

44. Zhang M., Li C.L., Ding X.L. Technical note thermal denaturation of some dried vegetables // *Drying technology*. – 2002. – V. 20(3). – P. 711–717.

45. Rouilly A., Jorda J., Rigal L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – V. 6. – P. 117–125. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.02.031

46. Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., Juttke Y., Koschella A., Heinz T. Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization // *Cellulose*. – 2013. DOI: 10.1007/s10570-013-9992-5

47. Kadam D.M., Wilson R.A., Kaur S. and Manisha. Influence of foam mat drying on quality of tomato powder // *Int J Food Prop*. – 2012. – V. 15. – № 1. – P. 211–220.

48. Буданина Л.Н., Верецагин А.Л., Бычин Н.В. Исследование подлинности сухого молока методами термического анализа и электронной микроскопии // *Food Processing: Techniques and Technology*. – 2017. – Vol. 44, № 1. – С. 93–99.

Кононенко Владимир Васильевич, и.о. зав. лаб., Институт биологического приборостроения с опытным производством РАН (г. Пущино, Московская область), kononenkovladimir@bk.ru

Черных Валерий Яковлевич, д.т.н., главный научный сотрудник по направлению реологии пищевых сред, Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности (г. Москва), polybiotest@rambler.ru

Годунов Олег Александрович, аспирант, Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности (г. Москва), godunov.oleg@mail.ru

Гербел Даниэль, к.т.н., BETA Tech s.r.o. (г. Братислава, Словакия), drgerbel@euroweb.sk.

Поступила в редакцию 22 августа 2019 г.

DOI: 10.14529/food190405

CALORIMETRIC METHODS OF STUDYING STATUS INDICATORS OF VEGETABLE POWDERS BIOPOLYMERS

V.V. Kononenko¹, V.Ya. Chernykh², O.A. Godunov², D. Gerbel³

¹ Institute of Biological Instrument Engineering with Pilot Production Russian Academy of Science, Pushchino, Moscow region, Russian Federation

² Scientific Research Institute for the Baking Industry, Moscow, Russian Federation

³ BETA Tech s.r.o., Bratislava, Slovakia

The conservation of water is considered to be the criterion for the conservation of the molecular composition of the desired beneficial substance in the plant powder. Active humidity and glass transition temperature reflect the content of water bound in these molecules. To assess the characteristics of plant powders, we established the dependence of their phase transition temperatures, rehydration properties on their particle size, molecular weight and active humidity. To achieve this goal, a calorimetric study was conducted. It was found that the freezing temperature of a wet powder with active humidity below 0,926 shifts below zero with temperature fluctuations and as a result of recrystallization. It is determined that the characteristics of the powders depend on their particle size. For plant powders with finer particles and low molecular weight, the glass transition and freezing temperatures are lower, rehydration is lower. It was determined that for plant powders with a glass transition temperature not higher than 153–170 °C, a temperature of 120 °C is the limiting heating temperature responsible for moisture binding during rehydration. To evaluate the relationship between free and bound water fractions and active humidity, a calorimetric method for the separate determination of water fractions has been developed. To evaluate the changes in the microstructure of vegetable powders during their heat treatment, which they will undergo, for example, when baking bakery products, enthalpy curves were obtained. On the thermograms, two endothermic peaks are observed: the first, in the range from 50 to 140 °C, reflecting the process of water evaporation; the second, at the level of 150 °C (for carrot and beet powders) and 172 °C (for pumpkin powder), which reflects the transition of the initial fibrous or crystalline structure to a plastic or molten state. This suggests that when baking bread, the powders of which are included in the recipe, their thermal decomposition will not occur, since the bread crumb warms up to a maximum of 96–98 °C, i.e. in the production of bakery products, the native physiological properties of the powders will be preserved.

Keywords: differential scanning calorimeter (DSC), thermophysical characteristics (TPC), water activity or active humidity (au), glass transition temperature (T_c), freezing temperature (T_z), reproducibility of thermograms, structure of biopolymers.

References

1. Proshkin S.S. *Metody i sredstva izmereniya teplofizicheskikh svoystv pishchevykh produktov, vklyuchaya oblast' fazovykh prevrashcheniy* [Methods and means of measuring the thermophysical properties of food products, including the region of phase transformations]. Abstract for the candidate of technical sciences. St. Petersburg, 2001. 16 p.
2. Rahman M.S. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability. *Trends in Food Science technology*, 2006, vol. 17, no. 3, pp. 129–141. DOI: 10.1016/j.tifs.2005.09.009
3. Kissi E.O., Grohganz H., Lobmann K., Ruggiero M.T., Zeitler J.A., Rades T. Glass-Transition Temperature of the β -Relaxation as the Major Predictive Parameter for Recrystallization of Neat Amorphous Drugs. *J. Phys Chem B*, 2018, vol. 122(10), pp. 2803–2808. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10105
4. Evtushenko A.M. Reologiya syr'ya, polufabrikatov i zagotovok izdeliy khlebopekarnogo, makaronnogo i konditerskogo proizvodstva [Rheology of raw materials, semi-finished and semi-finished products of bakery, pasta and confectionery production]. Moscow, 2007. 35 p.
5. Lyubarev A.E., Kurganov B.I. [The study of irreversible thermal denaturation of proteins by differential scanning calorimetry]. *Uspekhi biologicheskoy khimii* [Achievements of biological chemistry], 2000, vol. 40. 43 p. (in Russ.)
6. Rosell C.M., De Barber C.B., Leon A. A differential scanning calorimetry study of wheat proteins. *Eur Food Res Technol.*, 2003, vol. 217, no. 1, pp. 13–16.
7. Emily J. Mayhew, Cheyenne H. Neal, Soo-Yeun Lee, Shelly J. Schmidt. Glass transition prediction strategies based on the couchman-karasz equation in model confectionary systems. *Journal of Food Engineering*, 2017, pp. 1–16. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2017.07.007
8. Douglass I., Harrowell P. Kinetics of Dissolution of an Amorphous Solid. *J. Phys Chem B.*, 2018, vol. 122(8), pp. 2425–2433. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12243
9. Drake A.C., Lee Y., Burgess E.M., Karlsson J.O.M., Eroglu A., Higgins A.Z. Effect of water content on the glass transition temperature of mixtures of sugars, polymers, and penetrating cryoprotectants in physiological buffer. *PLoS One*, 2018, vol. 13.1. DOI: 10.1371/journal.pone.0190713
10. Mazurin O.V., Gankin Yu.V. Glass transition temperature: problems of measurement procedures. *Glass Technology – European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 2008, vol. 49, no. 5, pp. 229. DOI: 10.1063/1.2965528
11. Godey F., Fleury A., Ghoufi A., Soldera A. The extent of the glass transition from molecular simulation revealing an overcrank effect. *J. Comput Chem.*, 2018, vol. 39(5), pp. 255–261. DOI: 10.1002/jcc.25069
12. Luo X.J., Liu H., Liang H.B., Xiong L., Rao X.Y., Xie Y., He Y. Glass transition of Chinese medicine extract powder and its application. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, 2017, vol. 42(1), pp. 192–197. DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20161222.043
13. Levine H., Slade L. Cryostabilization technology: thermoanalytical evaluation of food ingredients and systems. *Thermal Analysis of Foods*. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1990, p. 221.
14. Martínez-Navarrete N., Moraga G., Talens & Amparo Chiralt. Water sorption and the plasticization effect in wafers. *International Journal of Food Science and Technology*, 2004, vol. 39, pp. 555–562. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.00815.x
15. Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 2007, vol. 78, pp. 266–271. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.025
16. Nguyen H.T.L., Panyovai N., Paramita V.D., Mantri N., Kasapis S. Physicochemical and viscoelastic properties of honey from medicinal plants. *Food Chem.*, 2018, vol. 241, pp. 143–149. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.08.070
17. Xu B., McKenna G.B. Evaluation of the dyre shoving model using dynamic data near the glass temperature. *The Journal of chemical physics*, 2011, vol. 134, pp. 1249021–1249027. DOI: 10.1063/1.3567092
18. Imamura K., Kagotani R., Nomura M., Tanaka K., Kinugawa K., Nakanishi K. Influence of compression on water sorption, glass transition, and enthalpy relaxation behavior of freeze-dried amorphous sugar matrices. *International journal of pharmaceutics*, 2011, vol. 408, no. 1-2, pp. 76–83. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2011.01.052
19. Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan P.F., Martin S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of applied physics*, 2000, vol. 88, no. 6, pp. 3113–3157. DOI: 10.1063/1.1286035

20. Roos Y.H. Water activity and physical state effects on amorphous food stability. *J Food Process Preserv*, 1993, vol. 16, pp. 433–447. DOI: 10.1111/j.1745-4549.1993.tb00221.x
21. Toufeili I., Lambert I.A., Kokini J.L. Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of gluten: Development of a Preliminary State Diagram. *Cereal Chem.*, 2002, vol. 79(1), pp. 138–142.
22. Jaya S., Das H. Glass transition and sticky point temperatures and stability mobility diagram of fruit powders. *Food Bioprocess Technol.*, 2009, vol. 2, pp. 89. DOI: 10.1007/s 11947-007-0047-5
23. Litvyak V.V., Lukin N.D., Mikhailenko A.A., Kanarsky A.V. [Morphological, structural and dehydration properties of inulin “Raftilin GR”]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, vol. 18, no. 11, pp. 94–99. (in Russ.)
24. Kontogiorgos V., Goff H.D. Effect of aging and ice structuring proteins on the morphology of frozen hydrated gluten networks. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, pp. 1293–1299. DOI: 10.1021/bm0610471
25. Lemar Karl (De); Grimm Rudi (De). RF patent No. 2173055, 09/10/2001. *Rastvorimyy karamelizovannyi poroshok iz ekstrakta tsikoriya, kompozitsiya, soderzhashchaya etot poroshok, sposob ego polucheniya i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya* [Soluble caramelized powder from chicory extract, composition containing this powder, method for its preparation and device for its implementation].
26. Khatkar B.S., Barak S., Mudgil D.V. Effects of gliadin addition on the rheological, microscopic and thermal characteristics of wheat gluten. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2013, vol. 53, pp. 38–41. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2012.11.002
27. Chitrakar B., Zhang M., Adhikari B. Dehydrated Foods: Are they Microbiologically Safe? *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 2018, vol. 19:1, pp. 1–43. DOI: 10.1080/10408398.2018.1466265
28. Beuchat L.R., Komitopoulou E., Beckers H., Betts R.P., Bourdichon F., Fanning S., Jousten M.H., Ter-Kuile B.H. Low-water activity foods: increased concern as vehicles of foodborne pathogens. *J Food Prot.*, 2013, vol. 76, pp. 150–172. DOI: 10.4315/0362-028X.JFP-12-211
29. Kulagin V.N. Change in water activity as an indicator of product quality during heat treatment. *Myasnaya industriya SSSR* [Meat industry USSR], 1982, no. 3. 13 p.
30. Levchenkov S.I. *Metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam "Kriometricheskoe opredelenie molekulyarnoy massy i stepeni dissotsiatsii rastvorennogo veshchestva" dlya studentov dnevnogo i vechernego otdeleniy khimicheskogo fakul'teta RGU* [Guidelines for laboratory work “Cryometric determination of molecular weight and degree of dissociation of solute” for full-time and evening students of the Department of Chemistry of the RSU]. Rostov-on-Don, 2004. 18 p. Available at: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys_lab/phys_lab_8.html
31. Boonyai P., Bhandari B., Howes T. Applications of thermal mechanical compression tests in food powder analysis. *International Journal of Food Properties*, 2006, vol. 9, pp. 127–134. DOI: 10.1080/10942910500473988
32. Di X., Peng X., McKenna G.B. Dynamics of a thermo-responsive microgel colloid near to the glass transition. *J. Chem. Phys.*, 2014, vol. 140(5). 054903. DOI: 10.1063/1.4863327
33. Jekle M., Becker T. Wheat dough microstructure: The relation between visual structure and mechanical behavior. *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 2015, vol. 55(3), pp. 369. DOI: 10.1080/10408398.2012.656476
34. Alamri M.S., Mohamed A.A., Xu J., Kalyanaraman P., Rayas-Duarte P. Enthalpic relaxation of vital and protease-treated wheat gluten // *International Journal of Food Properties*, 2014, vol. 17, pp. 187–203. DOI: 10.1080/10942912.2011.619026
35. Athamneh A.I., Griffin M., Meocha Whaley, Barone J.R. Conformational Changes and Molecular Mobility in Plasticized Proteins. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 9, no. 11, pp. 3181–3187. DOI: 10.1021/bm800759g
36. Smits G., Daenekindt L., Booten K. Fractionated polydisperse compositions, Patent DE69512071T2. Google Patents, 2000. Available at: <http://google.com/patents/DE69512071T2?cl=tr>
37. Nawirska-Olszanska A., Stepień B., Biesiada A., Kolniak-Ostek J., Oziębłowski M. Rheological, Chemical and physical characteristics of golden berry (*Physalis peruviana* L.) after convective and microwave drying. *Foods*, 2017, vol. 6(8), no. 60, pp. 1–11. DOI: 10.3390/foods6080060
38. Bhusari S.N., Muzaffar K., Kumar P. Effect of carrier agents on physical and microstructural properties of spray dried tamarind pulp powder. *Powder Technology*, 2014, pp. 1–48. Doi: 10.1016/j.powtec.2014.06.038

39. Nadia Djendoubi Mrad, Bonazzi C., Nourhène Boudhrioua, Nabil Kechaou, Courtois F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 2012, vol. 111(2), pp. 403–411. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2012.02.001
40. Minifey B. *Shokolad, konfety, karamel' i drugie konditerskie izdeliya* [Chocolate, sweets, caramel and other confectionery]. St. Petersburg, 2008. 808 p.
41. Sablani S.S., Kasapis S., Rahman M.S. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, 2007, vol. 78, pp. 266–271. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.025
42. Bchir B., Jean-Franc T., Rabetafika H.N., Blecker C. Effect of pear apple and date fibres incorporation on the physico-chemical, sensory, nutritional characteristics and the acceptability of cereal bars. *Food Science and technology international*, 2017, vol. 24, pp. 198–208. DOI: 10.1177/1082013217742752
43. Lyubimova D.A., Ponomarev S.V., Divin A.G. *Izmerenie teplofizicheskikh svoystv teploizolyatsionnykh materialov metodom regul'yarnogo rezhima tret'ego roda* [Measurement of the thermophysical properties of heat-insulating materials by the method of the regular regime of the third kind]. Tambov, 2014. 80 p.
44. Zhang M., Li C.L., Ding X.L. Technical note thermal denaturation of some dried vegetables. *Drying technology*, 2002, vol. 20(3), pp. 711–717.
45. Rouilly A., Jorda J., Rigal L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 6, pp. 117–125. DOI:10.1016/j.carbpol.2006.02.031
46. Ibrahim M.M., El-Zawawy W.K., Juttke Y., Koschella A., Heinz T. Cellulose and microcrystalline cellulose from rice straw and banana plant waste: preparation and characterization. *Cellulose*, 2013. DOI: 10.1007/s10570-013-9992-5
47. Kadam D.M., Wilson R.A., Kaur S. and Manisha. Influence of foam mat drying on quality of tomato powder. *Int J Food Prop.*, 2012, vol. 15, no. 1, pp. 211–220.
48. Budanina L.N., Vereshchagin A.L., Bychin N.V. The study of the authenticity of powdered milk by thermal analysis and electron microscopy. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2017, vol. 44, no. 1, pp. 93–99.

Vladimir V. Kononenko, acting Head lab., Institute of Biological Instrument Engineering with Pilot Production Russian Academy of Science, Pushchino, Moscow region, kononenkovladimir@bk.ru

Valery Ya. Chernykh, Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher in the Field of Rheology of Food Environments, Scientific Research Institute for the Baking Industry, Moscow, polybiotest@rambler.ru

Oleg A. Godunov, Graduate Student, Scientific Research Institute for the Baking Industry, Moscow, godunov.oleg@mail.ru

Daniel Gerbel, Ph.D., BETA Tech s.r.o., Bratislava, Slovaki, drgerbel@euroweb.sk

Received August 22, 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Калориметрические методы исследования показателей состояния биополимеров растительных порошков / В.В. Кононенко, В.Я. Черных, О.А. Годунов, Д. Гербел // Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии». – 2019. – Т. 7, № 4. – С. 39–54. DOI: 10.14529/food190405

FOR CITATION

Kononenko V.V., Chernykh V.Ya., Godunov O.A., Gerbel D. Calorimetric Methods of Studying Status Indicators of Vegetable Powders Biopolymers. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology*, 2019, vol. 7, no. 4, pp. 39–54. (in Russ.) DOI: 10.14529/food190405