

## МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

*Л.П. Нилова, И.В. Калинина, Н.В. Науменко*

Рассмотрено использование дифференциально-термического анализа для оценки состояния влаги в пищевых продуктах. Проведены исследования на дериватографе форм связи влаги в хлебобулочных изделиях при хранении. Предложено использование для расчета форм связи влаги кусочно-линейной аппроксимации.

*Ключевые слова:* дериватография, формы связи пищевые продукты, влаги, хлебобулочные изделия, хранение, черствение.

Термоаналитические методы уже более ста лет используются в химической промышленности для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений, происходящих под влиянием тепла в химических соединениях или между отдельными соединениями в многокомпонентных системах. В последнее время эти методы стали использовать в исследовании пищевых продуктов – при выборе способа и режима сушки, для контроля изменений, происходящих в процессе хранения [8, 12]. Наибольшее распространение получил термогравиметрический метод анализа, основанный на химических превращениях в процессе нагревания, приводящих к изменению массы продукта. С его помощью можно провести количественный анализ форм связи влаги в пищевых продуктах.

Пищевые продукты представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых значительную роль играют формы связи влаги, особенно в пищевых продуктах краткосрочного хранения. К ним относятся хлебобулочные изделия.

Вода в хлебном мякише содержится в различных качественных состояниях. По данным А.В. Лыкова, для хлеба характерно присутствие влаги, характерной как для коллоидных, так и для капиллярно-пористых тел. Согласно выдвинутой ученым теории усыхание хлеба повторяет процесс сушки, когда поведение влажных материалов определяется их коллоидно-физическими свойствами. Процесс усыхания определяется переходом связанной воды, а скорость протекания этого процесса пропорциональна градиенту влажности [1, 3, 6, 14].

Наименее изученным и наиболее спорным аспектом черствения является изменение состояния влаги в хранившемся хлебе. Благодаря применению современных методов и

приборов в настоящее время удалось расширить представления о процессе черствения, однако механизмы, определяющие этот процесс до настоящего времени остаются не выясненными, отсутствует единая интерпретация механизма черствения хлеба [6, 13]. Поэтому нельзя не учитывать роль влаги в процессах изменения свойств хлеба при хранении.

Полученные ранее экспериментальные данные свидетельствуют о том, что внесение кедровой муки и использование активированной воды в производстве хлеба позволяет замедлить процесс потери влаги и, как следствие, снизить усушку хлеба в процессе его хранения [2, 4, 7, 8, 9, 14, 15].

Цель работы – исследование форм связи влаги в хлебе, обогащенном кедровой мукой и полученном с использованием активированной воды в процессе хранения с помощью метода дифференциально-термического анализа.

В качестве объектов исследования были выбраны:

– хлеб из пшеничной муки первого сорта, выработанный по стандартной рецептуре и технологии (контроль);

– хлеб из пшеничной муки первого сорта с добавлением кедровой муки в количестве 5 % [12];

– хлеб из пшеничной муки первого сорта, выработанный с использованием активированной воды (НЭМИ католит) [11].

Исследования проводили через 3 часа после выпечки хлеба и на конец хранения, через 72 часа после выпечки. Образцы хлеба хранили в неупакованном виде, при температуре  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  и ОВВ  $(75 \pm 2)\%$ .

В рамках данной работы использовался дериватограф simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus. Исследования проводили в кварце-

вых тиглях с массой навески 1 г, в качестве эталона использовали  $Al_2O_3$ , прокаленный до 1773 К. Образцы нагревали до 473 К со скоростью нагрева 3 К/мин.

Согласно данным Ребиндера вода в пищевых продуктах присутствует в трех основных формах связи: физико-механической, физико-химической и химической.

В изучении свойств хлеба и его способности сохранять свежесть огромная роль отводится как количественному соотношению свободной и связанной влаги, так и распределению связанной воды между биополимерами продукта.

К основным компонентам, связывающим влагу в пшеничном тесте, относят крахмал, белки и пентозаны. По данным Бушука, от общего количества воды, поглощаемой тестом 31,1 %, сорбируется белком, преимущественно осмотически, 45,5 % – крахмалом, в основном адсорбционно и 23,4 % – пентозанами [1, 10].

Для изучения влияния кедровой муки и активированной воды на соотношение влаги различных форм связи в хлебе был использован метод дифференциально-термического анализа, он основан на регистрации тепловых эффектов химических превращений, происходящих в условиях программированного воздействия температуры.

С помощью данного метода можно проанализировать изменение состояния веществ в процессе нагревания, так как при этом происходит регистрация изменения массы объекта в зависимости от времени или температуры (рис. 1, кривая TG). Параллельно производится регистрация производной изменения массы по времени в функции времени или температуры (рис. 1, кривая DTG).

Кривая DTG в значительной степени упрощает качественную оценку кривой TG. Так же, регистрируются изменения энтальпии (рис. 1, кривая DTA), которые характеризуют тепловые эффекты физических превращений и химического воздействия [5, 9, 13].

Дериватограмма, полученная при анализе контрольного образца хлеба на начальный период хранения, представлена на рис. 1.

Из полученных дериватограмм видно, что для всех образцов хлеба в процессе испарения влаги характерны пики эндотермического эффекта при конкретных температурах. Все полученные кривые как для свежего, так и хра-

нившегося хлеба, носили подобный характер и отличались только размерами температурных интервалов, соответствующих испарению воды с различным уровнем энергии связи.

Затем перестраивали полученную кривую TG в координатах  $[-\lg\alpha; 1000/T]$  и определяли механизм удаления влаги путем установления температурного диапазона и непосредственно количества влаги (рис. 2).

На каждой из полученных кривых были отмечены по 6 линейных зон с различным углом наклона к оси абсцисс. При этом применяли математическую модель кривой построенной в виде кусочно-линейной аппроксимации  $-\lg\alpha = F(1000/T)$  [8].

Достоинством данной модели является простота ее формулировки и использования. Среди недостатков можно выделить невысокую степень аналитичности, которая обусловлена наличием особенностей на границах отрезков.

Однако данная модель не будет подвергаться дальнейшим преобразованиям и будет использована исключительно для расчета, данный недостаток можно признать несущественным.

Предложенная модель описывается системой линейных функций  $y = A_i \cdot x + B_i$  и интервалов  $X_i < x \leq X_{i+1}$ , задающих их области определения. Параметрами модели, подлежащими идентификации, являются коэффициенты  $A_i, B_i, i = 1...N$  и границы участков  $X_i, i = 1...N - 1$ , где  $N$  – число линейных участков.

Для идентификации параметров модели предлагался следующий метод. Пусть имеется экспериментальная последовательность пар  $Y_j, X_j$ , упорядоченных по возрастанию  $X_j$ . Примем в качестве левой границы  $X_1 = X_{1j}$ . Далее выделим подпоследовательность идущих друг за другом пар, начиная с первой, так, чтобы модуль коэффициента корреляции, рассчитанного по точкам подпоследовательности, был максимальным.

В результате получили следующую границу  $X_2$ . По точкам подпоследовательности построили прямую приближенной регрессии  $Y$  на  $X$ , коэффициенты которой и будут параметрами модели  $A_1$  и  $B_1$ .

Далее выделяем следующую подпоследовательность, приняв в качестве левой границы  $X_2$  и так далее, пока не исчерпаем все точки исходной последовательности. Отметим, что описанный метод идентификации дает кусочно-линейную функцию «не склеенную

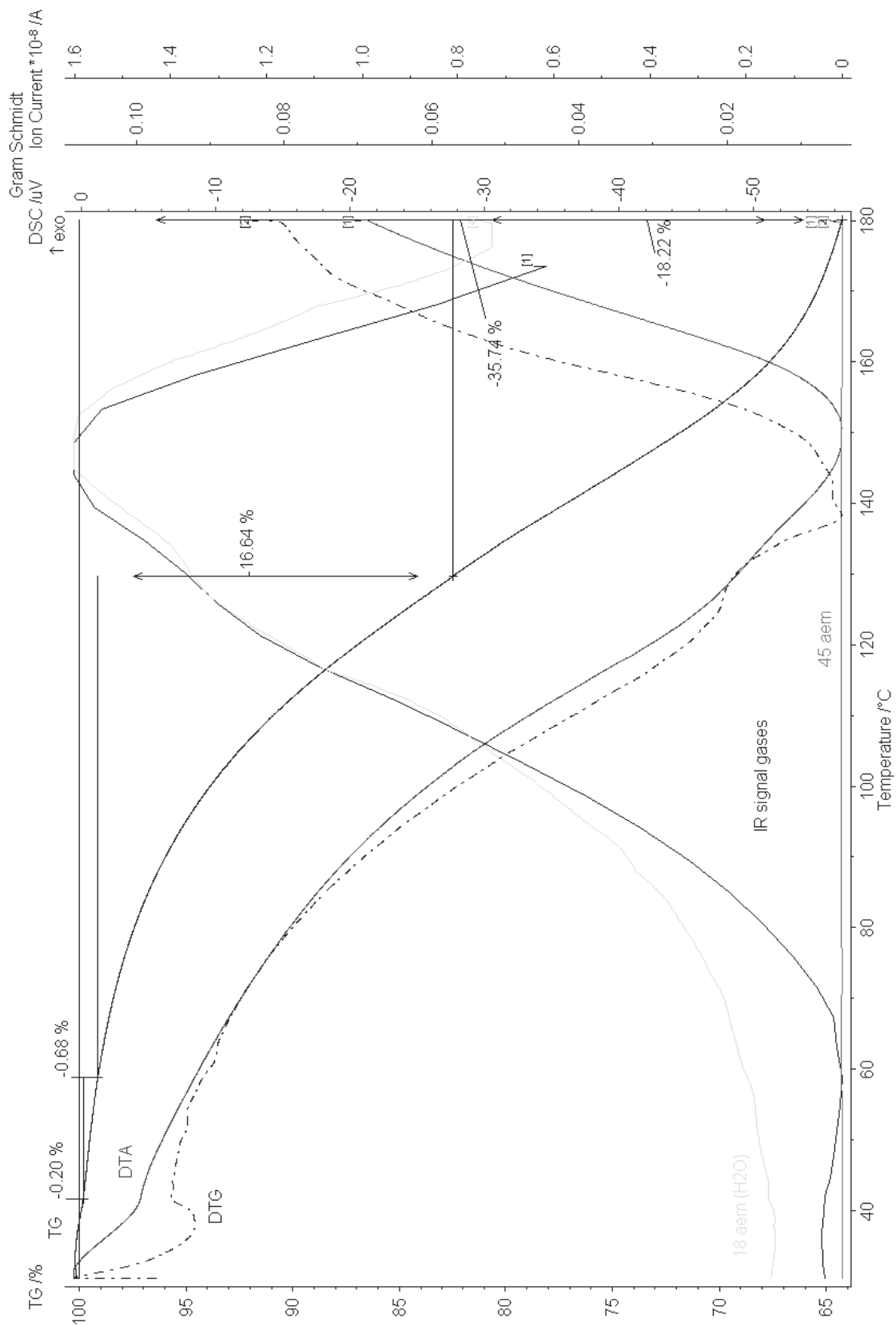


Рис. 1. Дериватограмма пшеничного хлеба (3 часа после выпечки)

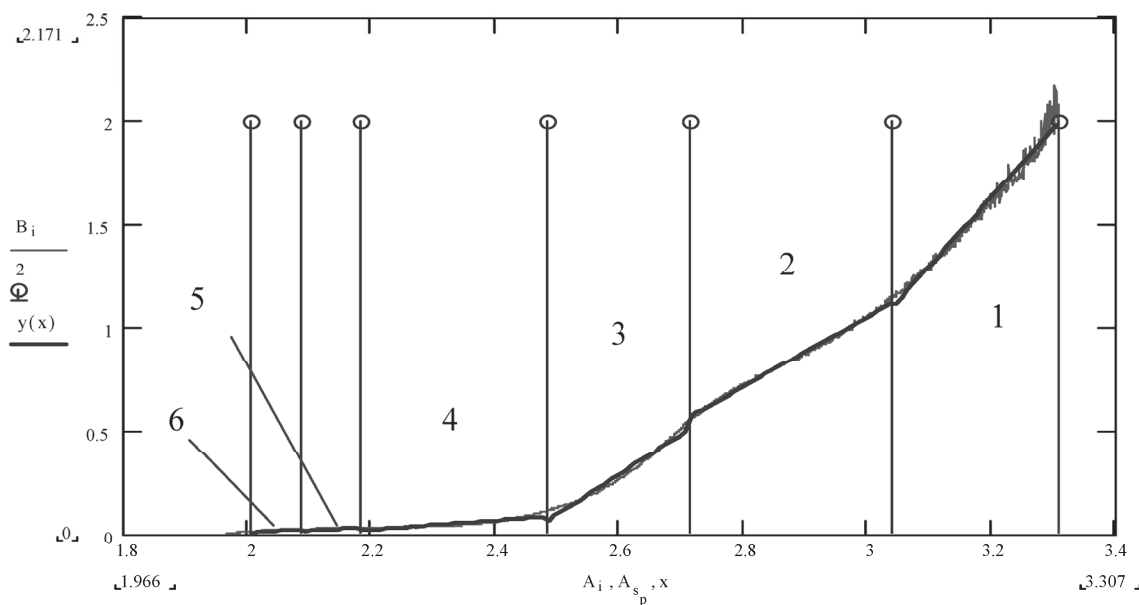


Рис. 2. Зависимость  $-\lg\alpha-1000/T$  для контрольного образца хлеба (3 часа после выпечки)

по границам», т. е. имеющую разрывы на границах отрезков.

Было получено 6 отрезков, которым соответствует удаление различных форм связи влаги. В соответствии с математической моделью кривой, представленной в виде кусочно-линейной аппроксимации  $-\lg\alpha = F(1000/T)$ , каждый отрезок можно описать следующими уравнениями:

1 отрезок (свободная влага)  $Y = 3,334X - 9,029$ ;

2 отрезок (физико-механически связанная влага)  $Y = 1,696X - 4,03$ ;

3 отрезок (осмотически связанная влага)  $Y = 1,943X - 4,758$ ;

4 отрезок (адсорбционная влага полимолекулярных слоев)

$$Y = 0,227X - 0,477;$$

5 отрезок (адсорбционная влага мономолекулярных слоев)

$$Y = 0,163X - 0,324;$$

6 отрезок (химически связанная влага)  $Y = 0,14X - 0,269$ .

Установление температурных зон для образцов хлеба в совокупности с анализом полученных результатов позволили определить количественное соотношение влаги различных форм связи в хлебе. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Данные свидетельствуют о том, что количественное соотношение влаги различных

форм связи в исследуемых образцах имеет существенные отличия, что относится к физико-механически и физико-химически связанной влаге.

Наиболее низким содержанием физико-химически и высоким физико-механически связанной влаги отличался контрольный образец хлеба.

По результатам исследования прослеживается зависимость увеличения общего содержания адсорбционно и осмотически связанной влаги в хлебе с кедровой мукой, в особенности на начальном этапе хранения. Увеличение доли влаги с высокой энергией связи в образце хлеба с кедровой мукой может быть обусловлено несколькими причинами, среди которых – увеличение массовой доли белка (биополимера, преимущественно удерживающего влагу за счет осмоса).

В результате за счет вносимой добавки произошло повышение доли осмотически связанной воды в хлебе с кедровой мукой. Прирост количества влаги адсорбционной в обогащенных образцах хлеба, вероятно, связан с увеличением общей водопоглотительной способности пшеничной муки при внесении кедровой, что в свою очередь обеспечило более глубокое протекание процесса клейстеризации крахмала, преимущественно поглощающего воду адсорбционно. Кроме того, определенную роль в формировании значений этого

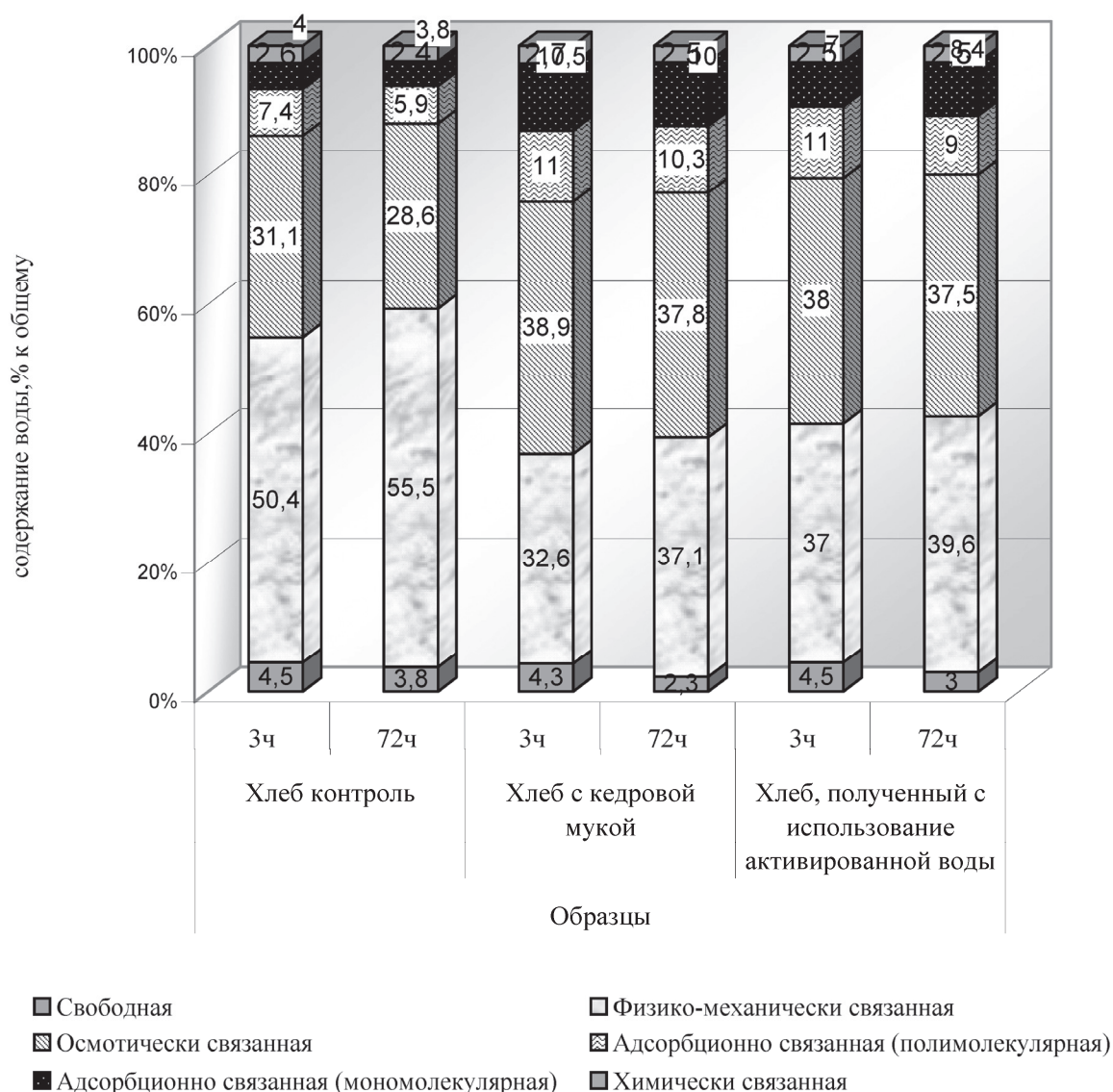


Рис. 3. Соотношение воды различных форм связи в исследуемых образцах хлеба при хранении

показателя могли сыграть и пентозаны, способные сорбировать влагу до 1500 % к собственной массе [1, 6].

Кроме того, на увеличение осмотически связанной влаги могли оказать влияние рН и температура, так как в процессе выпечки в мякише хлеба с кедровой мукой формируются благоприятные для водопоглощения кедровой мукой условия: рН – 3–5, температура – 90 °С.

Происходит увеличение содержания осмотически и адсорбционно связанной влаги в образцах хлеба, полученных с использованием активированной воды, что особенно заметно на начальном этапе хранения.

Вероятно, это происходит за счет более

глубокого набухания белковых молекул (белки поглощают воду преимущественно за счет осмотических сил), в результате уменьшения толщины гидратных оболочек мицелл белка и снижения энергетического барьера, что обеспечило более глубокое проникновение молекул активированной воды в структуру белка.

В конце хранения для всех исследуемых образцов хлеба была установлена динамика уменьшения количества физико-химически связанной влаги (как адсорбционной, так и осмотической) и увеличения физико-механически связанной. Данная динамика связана со старением основных биополимеров хлебного мякиша: крахмала и белка, в результате кото-



рого выделенная ими влага распределяется в микрополостях, образующихся при хранении.

Самая большая потеря адсорбционно и осмотически связанной влаги в хлебе на конец хранения была отмечена для контрольного образца. Так через 72 часа после выпечки содержание наиболее прочно связанной влаги уменьшилось для контрольного образца хлеба на  $(4,2 \pm 0,1)\%$ , для обогащенного – на  $(2,3 \pm 0,1)\%$ .

В результате проведенных исследований было выявлено, что сохранение свежести хлеба коррелирует с высоким содержанием в нем связанной воды. Таким образом, увеличение доли наиболее прочно связанной влаги в хлебе позволяет замедлить процессы диффузии и снизить скорость усыхания хлеба.

Проведенные экспериментальные исследования позволили сделать следующие выводы:

– исследование хлеба с помощью дифференциально-термического анализа позволило установить в нем 6 форм связи влаги и изменение соотношения их в процессе хранения;

– для расчета форм связи влаги предложен метод кусочно-линейной аппроксимации, который позволяет упростить использование метода дифференциально-термического анализа при оценке качества пищевых продуктов;

– использование добавки кедровой муки и активированной воды в производстве хлеба увеличивает долю прочно связанной влаги, что оказывает затормаживающее действие на процессы черствения.

### Литература

1. Ауэрман, Л.Я. *Технология хлебопекарного производства: учебник / под общ. ред. Л.И. Пучковой. – 9-е изд. перераб и доп. – СПб.: Профессия, 2003. – 316 с.*
2. Бегунов, А.А. *Методы и средства аналитических измерений: учеб. пособие / А.А. Бегунов, А.А. Коваль. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2012. – 128 с.*
3. Горячева, А.Ф. *Сохранение свежести хлеба / А.Ф. Горячева, Р.В. Кузьминский Р.В. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 240 с.*
4. Казаков, Е.Д. *Биохимия зерна и хлебопродуктов / Е.Д. Казаков, Г.П. Картиленко. – СПб.: ГИОРД, 2002. – 510 с.*
5. Козьмина, Н.П. *Биохимия хлебопечения / Н.П. Козьмина. – М.: Пищевая промышленность. – 1971. – 436 с.*
6. Науменко, Н.В. *К вопросу о повышении качества и сохраняемости хлебобулочных изделий / Н.В. Науменко // Торгово-экономические проблемы регионального бизнес пространства: сб. материалов международной научно-практической конференции, 2008: в 2 т. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2008.*
7. Нилова, Л.П. *Использование нанотехнологий для повышения качества хлебобулочных изделий / Л.П. Нилова, Н.В. Науменко // Хлебопродукты. – 2007. – № 10. – С. 50–52.*
8. Нилова, Л.П. *Состояние воды в хлебе как фактор сохранения его качества / Л.П. Нилова, И.В. Калинина, Н.В. Науменко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Рынок: теория и практика». – 2006. – Вып. 3. – № 1(56). – С. 111–116.*
9. Остриков, А.Н. *Исследование смеси чечевицы, рисовой крупы и подсолнечного шрота методом дифференциально-термического анализа / А.Н. Остриков, И.В. Кузнецова, К.В. Платов // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2005. – № 4. – С. 31–32.*
10. Патент № 2307507 *Способ приготовления теста для хлеба / Н.В. Науменко. – Оpubл. 10.10.2007, бюлл. № 28.*
11. Патент № 2308835 *Способ производства хлеба / И.В. Калинина, Л.П. Нилова, И.Ю. Потороко. – Оpubл. 27.10.2007, бюлл. № 30.*
12. Патент № 2312328 *Способ определения количества водных фракций, отличающейся энергией связи с веществом / В.М. Арапов, С.В. Шахов, М.В. Арапов, С.В. Бутурлин. – Оpubл. 10.12.2007, бюлл. № 34.*
13. Юрчак, В.Г. *Роль связанной воды при производстве и хранении хлеба. Обзорная информация / В.Г. Юрчак, Н.И. Берзина, И.М. Ройтер. – М.: ЦНИИТЭИ, 1988. – 20 с.*
14. *Chemicals in bread / J. David Tomlinson, David C. Mugford // Chem. Austral, 1991. – № 9. – P. 358–361.*
15. *Shwenke, K.D. Funktionelle Eigenschaft von Pflanzenproteinen / K.D. Shwenke // Nahrung. – 1983. – № 7. – P. 79–93.*

**Нилова Людмила Павловна.** Кандидат технических наук, профессор кафедры «Экспертиза потребительских товаров», Санкт-Петербургский государственный торгово-экономический университет. Область научных интересов – современный товарный рынок: актуальные вопросы товароведения, экспертизы и безопасности товаров. Контактный телефон 8-921-55-49-415; e-mail: nilova\_l\_p@mail.ru.

**Калинина Ирина Валерьевна.** Кандидат технических наук, доцент кафедры «Товароведение и экспертиза потребительских товаров», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск). Область научных интересов – товароведение и экспертиза потребительских товаров. Контактный телефон 8-904-97-47-567; e-mail: melekira79@inbox.ru

**Науменко Наталья Владимировна.** Кандидат технических наук, доцент кафедры «Товароведение и экспертиза потребительских товаров», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск). Область научных интересов – товароведение и экспертиза потребительских товаров. Контактный телефон 8-919-312-23-75; e-mail: Naumenko\_natalya@mail.ru

---

## **DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS METHOD TO ASSESS THE QUALITY OF FOOD PRODUCTS**

***L.P. Nilova, I.V. Kalinina, N.V. Naumenko***

**The use of differential-thermal analysis to assess the state of moisture in food products is considered in the article. The research of forms of ties in moisture in bakery products is performed with derivatograph during storage. The use of piecewise-linear approximation is given to calculate the forms of ties in moisture.**

***Keywords: derivatography, forms of ties in food products, moisture, bakery products, storage, staling.***

**Nilova Liudmila Pavlovna,** Candidate of Engineering Sciences, Professor of Consumer Goods Examination Department, St. Petersburg State University of Trade and Economics. Research interests: modern commodity market: urgent issues of merchandising, expertise and product safety. Contact phone number +7 921 55 49 415; e-mail: nilova\_l\_p@mail.ru.

**Kalinina Irina Valerievna,** Candidate of Sciences (Engineering), Associate Professor of Merchandizing and Examination of Consumer Goods Department, South Ural State University (Chelyabinsk). Research interests: merchandizing and expertise of consumer goods. Contact phone 8-904-97-47-567; e-mail: melekira79@inbox.ru

**Naumenko Natalia Vladimirovna,** Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of Merchandizing and Consumer Goods Examination Department, South Ural State University (Chelyabinsk). Research interests: merchandizing and consumer goods examination. Contact phone number: +7 919 312 23 75; e-mail: Naumenko\_natalya@mail.ru.

***Поступила в редакцию 24 октября 2013 г.***