

*Lyubenco Galina, Kharkiv State University of Food Technology and Trade,  
graduate student*

*Pohogih Mikola, Kharkiv State University of Food Technology and Trade,  
professor, doctor of the technical sciences,*

*Pak Andrey, Kharkiv State University of Food Technology and Trade,  
associate Professor, candidate of technical sciences,*

*Dyakov Aleksandr, Kharkiv State University of Food Technology and Trade,  
associate Professor, candidate of technical sciences,*

*Obozna Margarita, Sumy National Agrarian university,  
associate Professor, candidate of technical sciences,*

*Pertsevov Fedir, Kharkiv State University of Food Technology and Trade,  
professor, doctor of the technical sciences*

## **ANALYSIS OF CHANGES THE STARE OF WATER IN THERMODURIC MILK-CONTAINING FILLING**

**Abstract.** Scientifically substantiated and developed technology of thermoduric milk-containing filling with the use of hydrocolloids. Investigated changes in the total amount of free and bound of water thermoduric milk-containing filling before and after storage using the method of nuclear magnetic resonance and low-temperature calorimetric method.

**Key words:** hydrocolloid, low-etherified pectin, modified starch, thermoduric filling, associated moisture, free moisture.

*Любенко Галина, Харківський державний університет харчування і  
торгівлі, аспірант,*

*Погожих Микола, Харківський державний університет харчування і  
торгівлі, професор, доктор технічних наук*

*Пак Андрій, Харківський державний університет харчування і торгівлі,  
доцент, кандидат технічних наук*

*Дьяков Олександр, Харківський державний університет харчування і  
торгівлі, доцент, кандидат технічних наук*

*Перцевой Федір, Харківський державний університет харчування і  
торгівлі, професор, доктор технічних наук*

*Обозна Маргарита, Сумський національний аграрний університет,  
доцент, кандидат технічних наук*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ СТАНУ ВОЛОГИ В ТЕРМОСТІЙКІЙ МОЛОКОВМІСНІЙ НАЧИНЦІ**

**Анотація.** Науково обґрунтовано та розроблено технологію термостійкої молокової начинки з застосуванням гідроколоїдів. Досліджено зміну загальної кількості вільної і зв'язаної вологи термостійкої молокової начинки до і після зберігання за допомогою використання методу ядерно-магнітного резонансу та низькотемпературного калориметричного методу.

**Ключові слова:** гідроколоїди, низькоетерифікований пектин, модифікований крохмаль, термостійка начинка, зв'язана волога, вільна волога.

Сучасні напрями розвитку кулінарних і кондитерських виробів спрямовані на розроблення нових і удосконалення традиційних технологій. Ця тенденція базується на ресурсозбереженні, поліпшенні функціонально-технологічних, реологічних та мікробіологічних властивостей. У зв'язку з цим актуальним є використання сировини низької вартості, простої у використанні, високої харчової та біологічної цінності. Ураховуючи наведені вимоги та нинішні потреби споживачів і виробників, розроблено

нову технологію – термостійку молоковмісну начинку (ТМН), характерна особливість якої полягає в здатності витримувати високу температуру 200...230 °С, в межах  $(10...15) \times 60$  с, зберігаючи при цьому фізико-хімічні властивості (форму, текстуру та ін.) на сталому рівні. Це забезпечується завдяки використанню в складі начинки гідроколоїдів (пектину цитрусового низькоетерифікованого та крохмалю кукурудзяного модифікованого), які здатні зв'язувати та утримувати вологу протягом усього терміну зберігання в просторовій структурі гелю. Він утворюється за рахунок застосування цитрату кальцію, який разом із кальцієм молочної сировини бере участь в утворенні кальцієвих містків між молекулами пектину. Вони у свою чергу утворюють водневі зв'язки з молекулами крохмалю, що й зумовлює виникнення трьохмірної просторової сітки, яка зв'язує всі складові компоненти системи і не дає при дії високої температури втрачати свої властивості.

Із метою забезпечення безперебійного надходження високоякісної продукції до споживача виникає потреба в подовженні терміну зберігання. До сучасних перспективних шляхів довготривалого зберігання якості показників на сталому рівні належить холодильна обробка, тобто заморожування. Під час заморожування зменшується швидкість протікання біохімічних процесів і інтенсивність розвитку мікроорганізмів, що й сприяє зберіганню якості продукту протягом досить тривалого часу.

Як відомо, важливу роль під час зберігання харчового продукту відіграє саме масова частка вологи в ньому. Адже вміст води не тільки характеризує консистенцію та структуру продукту, а й визначає сталі функціонально-технологічні та структурно-механічні властивості протягом усього терміну зберігання за рахунок взаємодії з його складовими компонентами [1; 2]. Основні групи форм зв'язку води в продукті поділяються на вільну та зв'язану воду. Вільною вологою вважається та, властивості якої близькі до об'ємної води, а саме: має високу рухливість та є розчинником для солей, цукрів, кислот і інших з'єднань, які утворюють

справжні розчини. Відомо, що зв'язана вода – це вода, яка важко видаляється і є досить поганим розчинником, оскільки взаємодіє з гідрофільними центрами колоїдних частин системи. Молекули зв'язаної води з'єднуються з молекулами розчинної речовини, водневими зв'язками, а також іншими зв'язками з іонами або зарядженими частинками [3]. У вільній волозі, на відміну від зв'язаної, більше водневих зв'язків, які в результаті теплової та механічної дії розриваються. Інформація про кількість вільної та зв'язаної вологи, форми її зв'язку із сухими речовинами харчової сировини або продукту дає можливість прогнозувати та науково обґрунтовувати функціонально-технологічну роль того чи іншого компонента на предмет його взаємодії з водою харчової сировини або продуктів із неї [4; 5; 6].

Останнім часом із метою керування властивостями та якістю продукту під час зберігання, а також передбачення їх змін та направлення в бажаному напрямку проводять дослідження поведінки води в ньому. До сучасних методів вивчення стану води в харчових продуктах належать метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) та низькотемпературний калориметричний метод.

Використання методу ЯМР (спінової луни) дозволяє в модельних системах визначити час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ), що є характеристичним часом розфазування магнітних моментів за рахунок створення локального магнітного поля найближчими сусідніми [7; 8], а також визначає молекулярну рухливість води, що характеризує стан вологи в продукті. Відомо, що час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ) залежить від рухливості протонів, із яких складається молекула води; довжина  $T_2$  збільшується з рухливістю протонів. Таким чином враховуючи, що вільна вода має більшу рухливість, ніж зв'язна, протягом зміни часу спін-спінової релаксації, можна стверджувати про наявність зв'язаної або вільної води в ньому [8; 9]. Під час дослідження стану вологи ТМН увагу приділяли хімічному складу зразків, що впливає на швидкість перерозподілу енергії в спін-спіновій системі та характеризується спін-спіною взаємодією й молекулярною рухливістю

води ( $T_2$ ). Час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ) ТМН до та після зберігання наведено на рисунку.

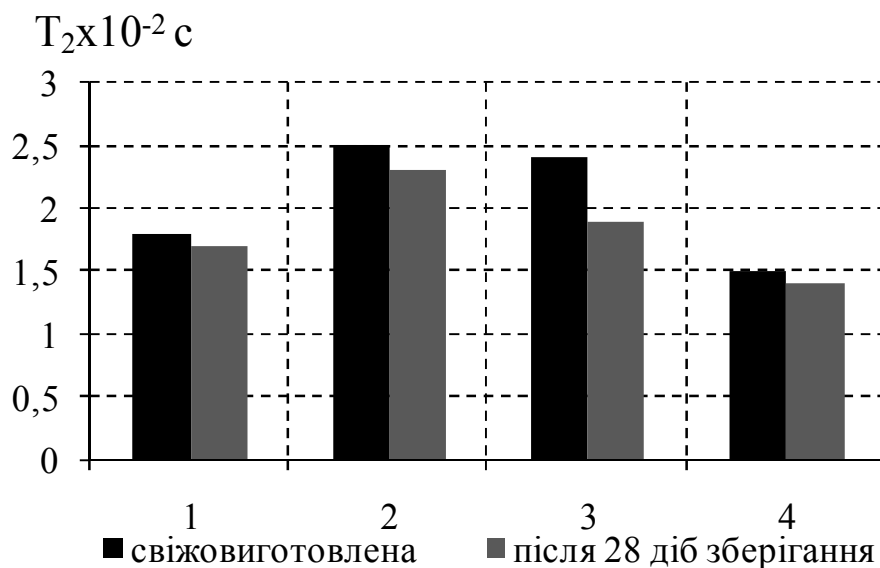


Рисунок. Час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ) термостійкої молоковмісної начинки до та після зберігання протягом 28 днів із вмістом: 1 – 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого, 2 – 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0 крохмалю кукурудзяного модифікованого, 3 – 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 3,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого, 4 – 1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого

Із результатів досліджень, представлених на рисунку, бачими, що за умови вмісту в дослідному зразку термостійкої молоковмісної начинки пектину цитрусового низькоетерифікованого... час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ), що характеризує рухливість молекул води в системі, зменшується, у разі спільного вмісту пектину цитрусового низькоетерифікованого і крохмалю кукурудзяного модифікованого – збільшується. За умови вмісту в ТМН 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого  $T_2$  свіжовиготовленого зразка складає 0,018 с, після 28 днів зберігання становить 0,017 с, а з вмістом 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого й крохмалю кукурудзяного модифікованого в концентрації 1,0 та 3,0% рухливість молекул води ( $T_2$ ) для

свіжовиготовленого зразка складає відповідно 0,025 і 0,024 с та 0,023 і 0,019 с після 28 діб зберігання. Якщо збільшити вміст пектину цитрусового низькоетерифікованого в ТМН до 1,1% та крохмалю кукурудзяного модифікованого в концентрації 1,0%, час спін-спінової релаксації для свіжовиготовленого дослідного зразка становить 0,015 с, а після 28 діб зберігання майже не змінюється (0,014 с). Таким чином, з'ясовано, що на молекулярну рухливість ТМН, яка характеризується часом спін-спінової релаксації, впливає концентрація та синергетичний вплив гідролоїдів – пектину цитрусового низькоетерифікованого та крохмалю кукурудзяного модифікованого.

Установлено, що тривалість часу спін-спінової релаксації свіжовиготовлених і після 28 діб зберігання ТМН із вмістом 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і крохмалю кукурудзяного модифікованого 1,0% змінюється з 0,025 до 0,023 с, а за умови концентрації 3,0% зменшується з 0,024 до 0,019 с. Уразі вмісту в ТМН 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого, а пектину цитрусового низькоетерифікованого в концентрації 0,8 та 1,1% час спін-спінової релаксації ( $T_2$ ) свіжовиготовленого зразка збільшується відповідно з 0,025 до 0,015 с, а після 28 діб зберігання змінюється з 0,023 до 0,014 с. Таким чином, установлено, що з підвищенням концентрації гідролоїдів час спін-спінової релаксації зменшується. Це вказує на зменшення вільної і збільшення зв'язаної води завдяки її поглинанню та зв'язуванню гідролоїдами внаслідок їх високих гідрофільних властивостей, що проявляються як окремо для пектину цитрусового низькоетерифікованого або крохмалю кукурудзяного модифікованого, так і за спільного їх використання в технології ТМН.

Підбиваючи підсумок проведеного дослідження, установили, що молекулярна рухливість води характеризується часом спін-спінової релаксації та притаманна тільки вільній воді. Ураховуючи дані рисунка, з'ясували, що найменша кількість вільної води характерна ТМН із вмістом

0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого, а в ТМН за спільної наявності пектину й крохмалю, найменша кількість вільної води характерна для зразка з вмістом 1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого. Отже, виявлено, що на кількість зв'язаної води суттєвий вплив має концентрація та спосіб спільного внесення гідроколоїдів. Зв'язана ж вода позитивно впливає на термін зберігання, оскільки вона є недоступною для розвитку мікроорганізмів, які спричиняють псування, а також не замерзає за низької температурної дії на відміну від вільної води [8; 10].

За допомогою низькотемпературного калориметричного методу, суть якого полягає в реєстрації теплоти, яка виділяється під час фазового переходу води в лід, досліджено кількість вимороженої та невимороженої вологи в зразках [8 – 11]. За методикою температура у калориметрі підтримується в діапазоні від  $-10$  до  $-12$  °С, таким чином, використання цього приладу дає можливість визначити кількість вологи, для якої фазовий перехід I роду відбувається за вищезазначених температур. Об'єктами дослідження були термостійкі молоковмісні начинки свіжоприготовлені та після 28 діб зберігання. Отримані результати наведені в таблиці

Таблиця

Кількість вимороженої та невимороженої вологи термостійкої  
молоковмісної начинки

Зразок термостійкої молоковмісної начинки	Вміст вимороженої вологи, %/%	Вміст невимороженої вологи, %/%
начинка свіжовиготовлена		
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого	0,26	0,74
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0 крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,23	0,77
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 3,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,35	0,65

1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,19	0,81
начинка після 28 діб зберігання		
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого	0,18	0,82
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0 крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,17	0,83
0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 3,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,18	0,82
1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого	0,13	0,87

Із наведених даних таблиці бачимо, що із зразків ТМН свіжовиготовлених і після 28 діб зберігання найменшу кількість вимороженої вологи, відповідно 0,19 і 0,13 %/%, має зразок із вмістом 1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого, як і було виявлено за допомогою методу ядрно-магнітного резонансу.

Установлено, що зразок ТМН із вмістом 1,1% пектину цитрусового низькоетерифікованого й 1,0% крохмалю кукурудзяного модифікованого після 28 діб зберігання містить найменшу кількість вимороженої вологи серед досліджуваних зразків. Отже, даний зразок більш привабливий з точки зору збереження його вихідних властивостей.

Таким чином, результати дослідження, наведені в таблиці, підтверджують, що підвищення концентрації гідроколоїдів, а саме пектину цитрусового низькоетерифікованого, сприяє зменшенню кількості вільної води та збільшенню кількості зв'язаної. Слід відзначити, що термостійка молоковмісна начинка, завдяки невеликому вмісту вільної води, може піддаватися холодильній обробці, оскільки після її розмороження волога зберігається в структурі начинки. Отже, фізико-хімічні властивості



залишаються майже в незмінному стані. З огляду на вищенаведене, зазначимо, що за умов правильно вибраного низькотемпературного режиму можна попередити виникнення великих міжклітинних кристалів льоду і при цьому уникнути негативного впливу на структуру, а також функціонально-технологічні, структурно-механічні, органолептичні властивості.

У результаті проведених досліджень (ядерного магнітного резонансу та низькотемпературної калориметрії) встановлено зміну загальної кількості вільної та зв'язаної води ТМН до і після 28 діб зберігання за допомогою використання ядерно-магнітного резонансу й експериментального низькотемпературного калориметричного методу.

Виявлено, що кількість вільної води в дослідних зразках ТМН із вмістом 0,8% пектину цитрусового низькоетерифікованого; 0, 8% пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0 та 3,0 % крохмалю кукурудзяного модифікованого, 1,1 % пектину цитрусового низькоетерифікованого і 1,0 % крохмалю кукурудзяного модифікованого свіжовиготовлених і після 28 діб зберігання зменшується на 0,001; 0,002; 0,005; 0,001с, у разі використання ядерно-магнітного резонансу та за умови використання експериментального низькотемпературного калориметричного методу кількість вільної води до і після 28 діб зберігання зменшується на: 69%, 74%, 51%, 68%.

### **Список літератури:**

1. Эрлихман В. Н. Консервирование и переработка пищевых продуктов при отрицательных температурах : Монография / В. Н. Эрлихман, Ю. А. Фатыхов. – Калининград : КГТУ, 2004. – 248 с.
2. Манк В. В., Литвиненко А. М. Комплексний фізико-термічний аналіз вмісту води в харчових продуктах / В. В. Манк, А. М. Литвиненко // Харчова промисловість.. – 2003. – № 2– с. 35 – 38.
3. Одарченко А. Н. Влияние микробного полисахарида «ксантан» на качество замороженных плодовоовощных паст в процессе их хранения в

замороженом состоянии : дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.14 / Одарченко Андрей Николаевич. – Харьков, 2003. – 248с.

4. Буянова И. В. Разработка и исследование технологии замораживания и низкотемпературного хранения твердых сыров : дисс. ... д-ра техн. наук : 05.18.04 / Буянова Ирина Владимировна. – Кемерово, 2006. – 326 с.

5. Зилафф Х., Шлойзенер Х. Охлаждение и замораживание / Х. Зилафф, Х. Шлойзенер // Мясо и молоко. – 2002. – №3. – с. 8.

6. Пивоваров П. П. Теоретичні основи технології харчових виробництв : навч. Посібник. В 4 ч. Ч. 4. Вода та її значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продуктів харчування / П. П. Пивоваров, Д. Ю. Прасол. – Харків : ХДАТОХ, 2003. – 48 с.

7. Харчова хімія / В.В Євлаш, О. І. Торяник, В. О. Коваленко, О. Ф. Аксьонова, Н. О. Отрошко, Т. О. Кузнецова, Л. Ф. Павлоцька, Д. О. Торяник // Навчальний посібник – Х. : Світ книг, 2012. – 504 с.

8. Погожих Н. И. Вода в пищевых продуктах и для пищевых продуктов / Н. И. Погожих. В 62; Харьк. гос. ун-т пит. и торговли. – Х., 2013. – 177 с.

9. Пак А. О. Дослідження стану вологи пастоподібних напівфабрикатів в процесі замороження, розмороження, зберігання / А. О. Пак, А. В. Євтушенко // Восточно-Европейский журнал передових технологий.– 2010. – № 3/10 (45). – с. 54 – 56.

10. Сязин И. В. Особенности криоконсервирования криосепарации пищевого сырья / И. В. Сязин // Научный журнал КубГАУ.– 2011. – №66 (02). – с. 1 – 12.

11. Погожих М. І. Характеристики приладу для визначення вільної та зв'язаної вологи низькотемпературним калориметричним методом / М. І. Погожих, М. М. Цуркан, А. О. Пак // Обладнання та технології харчових виробництв : Темат. зб. наук. пр. – Донецьк : ДонДУЕТ ім. М. Туган-Барановського, 2005. – Вип.13. – с. 177 – 185.