

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВМІСТУ ВОЛОГИ В ФОРМОВАНИХ КАРТОПЛЯНИХ
ЧІПСАХ**

RESEARCH OF MOISTURE CONTENT IN FORMED POTATO CHIPS

А.В. Ковтун, В.М. Ковбаса, Балдинюк О.В, К. Солошенко, В. Солошенко

A. Kovtun, V. Kovbasa, O. Baldyniuk, K Soloschenko, V Soloschenko

Національний університет харчових технологій, Київ

National University of Food Technologies

АНОТАЦІЯ. *В статті представлено дослідження вмісту вологи в формованих картопляних чіпсах методом динамічної термогравиметрії, оскільки вона дозволяє робити водночас виміри температури випробуваних зразків (T), виміри їх маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ), зміни ентальпії (ДТА).*

Термогравиметрія (ТГ) – метод термічного аналізу, при якому реєструється зміна маси в залежності від температури. ТГ-крива дає інформацію про термостабільності і склад зразка в початковому стані, що утворюються на проміжних стадіях процесу, якщо такий мається. Цей метод буде ефективним лише за умови, що зразок виділяє летучі речовини в результаті різних фізичних і хімічних процесів.

Обробку результатів здійснювали методом на основі знаходження похідної зміни маси в часі $\frac{dm}{dt}$ у вигляді функції температури чи часу, тобто $\frac{dm}{dT} = f(T)$ чи $\frac{dm}{dt} = f(t)$. Отримана крива це перша похідна кривої зміни маси. Замість східчастої кривої одержують ряд піків, площа під якими пропорційна абсолютній зміні маси зразка. Отже, ДТГ може дати точну кількісну інформацію.

Метод диференціального термічного аналізу заснований на порівнянні властивостей зразка досліджуваної речовини і термічно інертної речовини,

прийнятої за еталон. Реєструючим параметром служить різниця їхніх температур, вимірювана при нагріванні чи охолодженні зразка з постійною швидкістю, що може бути представлена у вигляді функції температури зразка чи еталона. Зміна температури зразка викликається фізичними переходами чи хімічними реакціями пов'язаними зі змінами ентальпії. До них відносяться: фазові переходи, плавлення, перебудова кристалічної структури, кипіння, сублімація і випаровування, реакції дегідратації, дисоціації і розкладання, окислювання і відновлення, руйнування кристалічних ґрат та ін. Ці перетворення супроводжуються поглинанням чи виділенням тепла. У загальному випадку фазові переходи, дегідратація, відновлення і деякі реакції розкладання супроводжуються ендотермічними ефектами, а кристалізація, окислювання й окремі процеси розкладання - екзотермічними ефектами.

Формовані картопляні чіпси розробляли з використанням картопляної крупки, висівок жита, ячменя та жмиху гарбузового насіння. Тістоподібну масу формували та випікали-висушували при температурі 135-140°C, протягом 3,5-4,5хв. Дослідження вологи проводили відразу після виробництва.

Ключові слова: чіпси, картопляна крупка, висівки, жмих гарбузового насіння, вологість.

ABSTRACT. The paper presents the study of the moisture content in formed potato chips by the method of dynamic thermogravimetry, since it allows to make simultaneously measurements of the temperature of the test samples (T), measurements of their mass (TG), rate of change of mass (DTG), enthalpy changes (DTA).

Thermogravimetry (TG) is a method of thermal analysis in which mass change depending on temperature is recorded. The TG curve gives information about the thermal stability and composition of the sample in the initial state, formed at intermediate stages of the process, and the composition of the residue, if it is presented. This method will be effective only if the sample releases volatiles as a result of various physical and chemical processes.

The results were processed by a method based on finding a derivative of mass change over time $\frac{dm}{dt}$ as a function of temperature or time, that is $\frac{dm}{dT} = f(T)$, or $\frac{dm}{dt} = f(t)$. The obtained curve is the first derivative of the mass change curve. Instead of a stepped curve, a number of peaks are obtained, the area under which is proportional to the absolute change in the mass of the sample. Therefore, DTG can provide accurate quantitative information.

The method of differential thermal analysis is based on a comparison of the properties of the sample of the test substance and thermally inert substance, taken as a standard. The recording parameter is the difference in their temperatures, measured when the sample is heated or cooled at a constant speed, which can be represented as a function of the sample or reference temperature. Changes in the sample temperature are caused by physical transitions or chemical reactions associated with enthalpy changes. They include: phase transitions, melting, restructuring of the crystalline structure, boiling, sublimation and evaporation, reactions of dehydration, dissociation and decomposition, oxidation and reduction, destruction of the crystal lattice, etc. These transformations are accompanied by heat absorption or release. In general, phase transitions, dehydration, reduction, and some decomposition reactions are accompanied by endothermic effects, and crystallization, oxidation, and certain decomposition processes are accompanied by exothermic effects.

Formed potato chips were developed using potato cereals, rye, barley and pumpkin seeds. The dough-like mass was formed and baked-dried at a temperature of 135-140° C during 3.5-4.5 minutes. Moisture study were performed immediately after production.

Keywords: chips, potato cereals, bran, pumpkin seed cake, humidity.

Постановка проблеми. Основним завданням під час зберігання формованих картопляних чіпсів є збереження їх якості протягом всього періоду. Одним з показників, що впливає на термін зберігання готових чіпсів є відносна вологість повітря, а також масова частка вологи. Відомо, що при взаємодії формованих

картопляних чіпсів з повітрям відбуваються процеси внаслідок яких змінюються їх показники якості, в першу чергу органолептичні (смак, запах), підвищується кислотність, а також збільшується пероксидне число, що призводить до утворення вторинних продуктів розпаду жирів. Тому важливим завданням є дослідити вміст вільної та зв'язаної вологи в самих чіпсах, оскільки їх співвідношення суттєво впливає на термін зберігання формованих картопляних чіпсів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що формовані картопляні чіпси обсмажуються в фритюрній олії і мають термін зберігання до 3-х місяців при відносній вологості повітря 75%. Формовані картопляні чіпси окрім фритюрного жиру містять також крохмаль, тому при надмірному їх споживанні виникає ризик шлунково-кишкових, серцево-судинних захворювань, тощо. На даний час науковці інтенсивно працюють над можливістю зниження кількості жиру, крохмалю, але при цьому прагнуть продовжити термін зберігання формованих картопляних чіпсів. Отож, дослідні зразки формованих картопляних чіпсів випікали-висушували за запропонованою технологією без фритюрної олії. Відповідно до розробленої рецептури частину картопляної крупки замінено на висівки та жмих. Співвідношення картопляної крупки до висівок жита, ячменя, жмиху гарбузового насіння обрано як (4:1), оскільки таке дозування забезпечує задовільні органолептичні, структурно-механічні та фізико-хімічні показники готових виробів [1].

Метою дослідження є дослідження вмісту вільної та зв'язаної вологи термогравиметричним методом в готових формованих картопляних чіпсах. На основі отриманих експериментальних даних дослідити які саме зв'язки вологи присутні в зразках чіпсів та як впливатиме вологість на термін зберігання готових формованих картопляних чіпсів [2].

Матеріали і методи досліджень. Експериментальні дослідження проводили на приладі дериватограф Q-1500 D. Принципова схема дериватографу системи Paulik-Paulik-Erdey Q-1500 D зображена на рис.1.

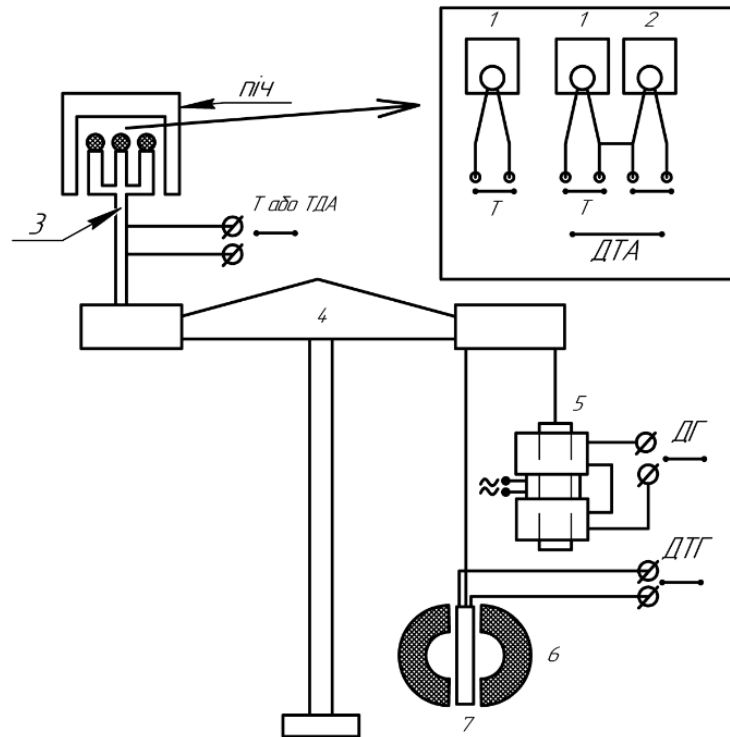


Рис.1. Принципова схема дериватографу Q-1500 D

1 – тигель зі зразком, 2- тигель з еталоном, 3 – керамічна трубка, 4 – термобага, 5 – диференціальний трансформатор, 6 – магніт, 7 – котушка.

Прилад оснащений аналітичними термобами (4) на одному коромислі яких прикріплений керамічний утримувач (3) для зразків і еталона. На утримувачі розміщені три термопари. На дві термопари поміщали тиглі із зразками (1), а на третю термопару тигель з еталонною речовиною (2). Прилад може працювати в двох режимах: режим проведення простої термометрії і режим проведення диференціальної термометрії. У першому випадку в роботі використовується одна проста термопара на якій розміщений тигель зі зразком. У другому випадку використовується диференціальна термопара, що складається з двох простих термопар, підключених однойменними полюсами один до одного. На одній з них розміщується тигель зі зразком, на іншій - з еталонною речовиною. Вибір одного з режимів зйомки здійснюється за допомогою перемикача, розташованого на передній панелі приладу.

На іншому коромислі ваг розміщені два пристрої за допомогою яких вимірюють втрату ваги і швидкість втрати ваги зразка. Принцип роботи цих пристроїв заснований на явищі магнітної індукції.

Для вимірювання втрати ваги використовують диференціальний трансформатор (5), який характеризується високою чутливістю і точністю вимірювання. Він перетворює рух плеча ваг в електричний сигнал, який фіксується реєструючим пристроєм.

Крива ДТГ виходить за допомогою пристосування, що складається з постійного магніту (6) і індукційної котушки (7). Під час зміни маси зразка в котушці виникає індукційний струм, величина якого пропорційна швидкості зміни маси.

Сигнали від термопар, диференціального трансформатора і індукційної котушки подаються через підсилювач на ДТГ. Таким чином, на моніторі комп'ютера отримуються одночасно криві простого (Т) і диференціального термічного (ДТА) аналізів, криву втрати маси (ТГ) і криву швидкості втрати маси (ДТГ) [3,4].

Результати і обговорення. Під час проведення досліджень було обрано чотири зразки формованих картопляних чіпсів:

- №1 Формовані картопляні чіпси (контроль);
- №2 Формовані картопляні чіпси з висівками жита;
- №3 Формовані картопляні чіпси з висівками ячміння;
- №4 Формовані картопляні чіпси з жмихом гарбузового насіння

Готові зразки досліджували за термогравиметричним та диференціально-термічним аналізом. Були отримані температурні залежності ТГ, ДТГ та ДТА для досліджуваних зразків (рис. 2-5).

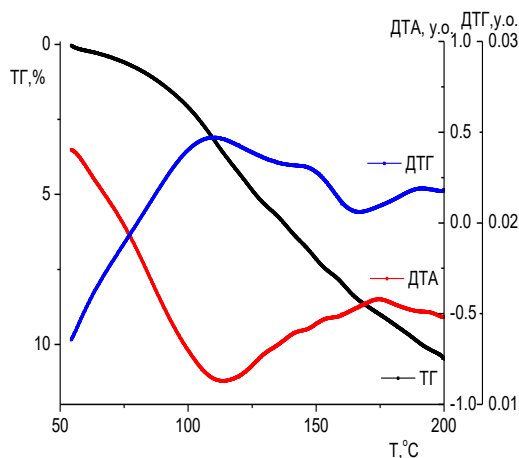


Рис.2. Температурні залежності втрати маси ТГ, диференціально-термічного аналізу ДТА та похідної від втрати маси ДТГ для зразка №1.

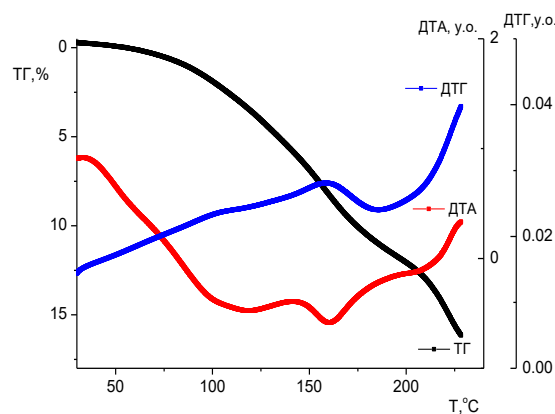


Рис.3. Температурні залежності втрати маси ТГ, диференціально-термічного аналізу ДТА та похідної від втрати маси ДТГ для зразка №2.

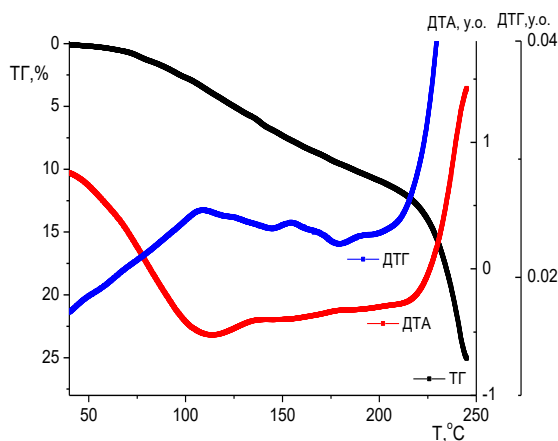


Рис.4. Температурні залежності втрати маси ТГ, диференціально-термічного аналізу ДТА та похідної від втрати маси ДТГ для зразка №3.

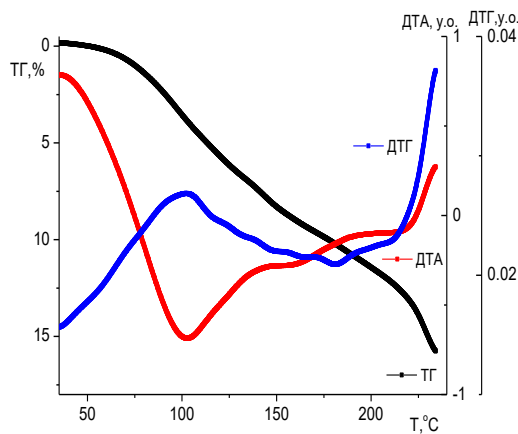


Рис.5. Температурні залежності втрати маси ТГ, диференціально-термічного аналізу ДТА та похідної від втрати маси ДТГ для зразка №4.

При нагріванні зразка формованих картопляних чіпсів контроль (зразок №1), відбувається втрата маси на $\Delta m = 8,5\%$, яка супроводжується ендотермічними піками на залежності ДТА при $T_1 = 114^\circ\text{C}$ та $T_2 = 150^\circ\text{C}$. Саме в цих температурних діапазонах починає інтенсивно випаровуватися волога, так як сировина містить в собі до 80% крохмалю, який за своєю природою має кристалічну структуру і може легко віддавати вологу. При зростанні температури до $T_3 = 170^\circ\text{C}$ в зразку починає відбуватися термоокислювальна

деструкція, під час якої продукт згорає та розпадається на молекулярні частинки різної природи (рис.5). При нагріванні зразка формованих картопляних чіпсів з висівками жита (зразок №2) відбувається втрата маси на $\Delta m = 11,5 \%$, яка супроводжується виділенням тепла та утворенням піків на залежності DTA при $T_1 = 119^\circ\text{C}$ та $T_2 = 160^\circ\text{C}$. В порівнянні з контрольним зразком № 1 в зразку № 2 втрачається на 35% більше вологи, очевидно це пов'язано з більшими розмірами фракцій висівок жита в порівнянні з картопляною крупкою, а також з їх здатністю утворювати грубіші макропори крізь які легше випаровуватиметься вода під час термічного оброблення. При зростанні температури до $T_3 = 186^\circ\text{C}$ як і в попередньому зразку починає відбуватися термоокислювальна деструкція (рис.3). При нагріванні формованих картопляних чіпсів з висівками ячміння (зразок №3) відбувається втрата маси на $\Delta m = 9,6 \%$, DTA при $T_1 = 113^\circ\text{C}$ та $T_2 = 159^\circ\text{C}$. В порівнянні з контрольним зразком № 1 втрата маси у зразку № 3 більша на 13%. Це пояснюється тим, що в структурі ячмінних висівок міститься менша кількість борошнистих частинок, а більше харчових волокон, які здатні добре віддавати вологу. На відміну від контрольного зразка №1 термоокислювальна деструкція в зразку № 3 відбувається при більшій температурі $T_3 = 179^\circ\text{C}$ (рис.4).

В формованих картопляних чіпсах з жмихом гарбузового насіння (зразок №4) під час нагрівання відбувається втрата маси на $\Delta m = 10,3 \%$ на залежності DTA при $T_1 = 103^\circ\text{C}$ та $T_2 = 152^\circ\text{C}$. Порівняно з контрольним зразком №1 втрата вологи в зразку № 4 більша на 21%. Ймовірно це пов'язано в різниці хімічного складу сировини, а саме в жмисі гарбузового насіння міститься більше харчових волокон переважна кількість яких є нерозчинна, а також до 21% білків, які збалансовані за амінокислотним складом. В контрольному зразку переважає вміст крохмалю, який частково клейстеризований. Отже, за рахунок переважної кількості харчових волокон, які мають грубіші капілярні стінки зернових частинок, води в зразку №4 буде випаровуватися більше ніж в зразку №1. При зростанні температури до $T_3 = 182^\circ\text{C}$ чіпси зазнають термоокислювальної деструкції (рис.5).

В таблиці 1 представлено зведені відомості щодо вмісту води досліджуваних зразків.

Таблиця 1. Вміст води в готових зразках формованих картопляних чіпсів

№	1	2	3	4
<i>m, %</i>	8,5	11,0	9,6	10,3

З отриманих відносних втрати маси для досліджуваних зразків табл.1 видно, що вміст води в досліджуваних зразках різний. Найбільша кількість води 11,0% зафіксована в зразках формованих картопляних чіпсів з висівками жита. Очевидно це пов'язано з тим, що в житі міститься значна частина водорозчинних харчових волокон, крохмалю та білка, які здатні за певних умов утримувати воду.

Як вже зазначалось, втрата маси зразками супроводжується появою ендотермічних піків на температурних залежностях ДТА (рис.2-5). Ендотермічні піки пов'язані з фазовими переходами I роду - випаровуванням. Тобто в досліджуваних зразках формованих картопляних чіпсів при нагріванні відбувається випаровування води в температурному діапазоні від 110 °C - 160°C. Підвищення температури випаровування (порівняно з температурою кипіння води) можна пов'язати з тим, що більша частина води в досліджуваних зразках знаходиться в зв'язаному стані (в гідратній оболонці) [2,3].

Якщо припустити, що втрата маси в досліджуваних зразках формованих картопляних чіпсів пов'язана з випаровуванням води, яка знаходиться в різних станах, то можна розділити залежність ДТГ на піки за допомогою розподілу Гауса (рис.6).

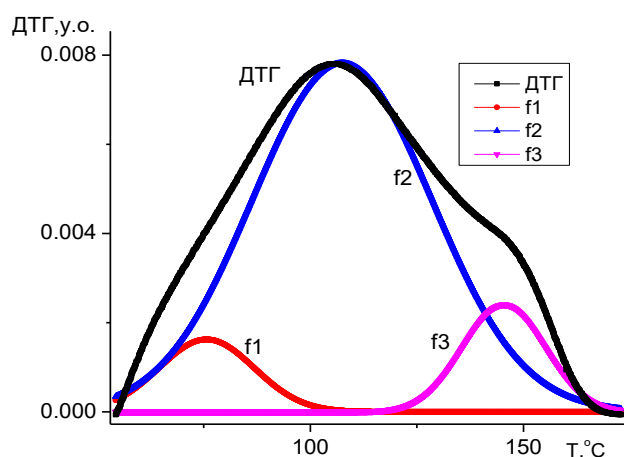


Рис.6. Апроксимація залежності ДТГ для зразка №2 (формовані картопляні чіпси з висівками жита) за допомогою розподілу Гауса трьома піками.

Залежність ДТГ оптимально можна описати трьома піками з максимумами при температурах $T_1=80^{\circ}\text{C}$, $T_2=110^{\circ}\text{C}$ та $T_3=150^{\circ}\text{C}$ (рис.6).

Перший пік (f_1) пов'язаний з випаровуванням води фізико-механічного зв'язку – капілярної і стикової, яка не видаляється при даному факторі поділу, оскільки знаходиться у грубих макропорах, другий (f_2) та третій (f_3) піки пов'язані з випаровуванням води фізико-хімічного зв'язку – води полімолекулярних і мономолекулярних гідратних шарів. Вода в гідратній оболонці пов'язана з біомолекулами водневими зв'язками, які при нагріванні розриваються [3].

В табл.2,3. представлений загальний та масово відсотковий розподіл води в досліджуваних зразках формованих картопляних чіпсів. Видно, що саме більше зв'язаної води в зразках № 2 та № 4 , потім у № 1 та № 3. Саме більше вільної води у зразку №4. Тому саме він буде втрачати найбільше води при зберіганні.

Таблиця 2. Вміст вільної (1) та зв'язаної води (2) в досліджуваних зразках від усієї води.

№ зразка	1 %	2 %	m %
----------	-----	-----	-----

№1	9	91	8.5
№2	9	91	11.0
№3	19	81	9.6
№4	18	82	10.3

Для розрахунку вмісту води від усієї маси зразка врахуємо дані таблиці 1.

Таблиця 3. Масово відсотковий вміст вільної (1) та зв'язаної води (2) в досліджуваних зразках від загальної маси зразка.

№ зразка	1 %	2 %
№1	0.8	7.7
№2	1.0	10.0
№3	1.8	7.8
№4	1.9	8.4

Методи розрахунку кінетичних параметрів процесу дегідратації, таких як енергія активації (E) та передекспоненційний фактор (k_0), описані у роботах [5,6]. При дослідженні зразків температура змінювалась за лінійним законом. Кінетичне рівняння процесу десорбції записане як:

$$d\Theta/dt = -k\Theta^n; \quad k = (-d\Theta/dt)/\Theta^n. \quad (1)$$

На основі отриманих значень вільної та зв'язаної води знаходимо енергію активації для дослідних зразків.

Таблиця 4. Енергія активації (E) та передекспоненційний фактор (k_0) для досліджуваних зразків.

№ зразка	1	2	3	4
k_0	36	25	38	40
$E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	129	95	136	137

З отриманих даних табл. 4 видно, що енергія активації, а також передекспоненційний фактор найнижчий в зразку №2 (формованих картопляних чіпсів з висівками жита) порівню з іншими зразками. Таким чином, можна

стверджувати, що енергія зв'язку адсорбційно зв'язаної води залежить від початкового хімічного складу та структури сировини. Також нами розраховано енергію активації, вона найвища у зразку № 4 (формовані картопляні чіпси з жмихом гарбузового насіння) очевидно це пов'язано з хімічним складом сировини, а також з ускладненим процесом вивільнення молекул капілярно зв'язаної води.

Висновки.

З проведених термогравіметричного та диференціально-термічного досліджень встановлено, що в зразках формованих картопляних чіпсів з висівками жита, ячміння та жмиху гарбузового насіння міститься переважна кількість води у зв'язаному стані. Встановлено, що в формованих картопляних чіпсах з жмихом гарбузового насіння (зразок № 4) міститься найбільша кількість капілярно зв'язаної води, яка дозволить збільшити термін зберігання чіпсів, а в формованих картопляних чіпсах з висівками жита (зразок № 2) переважає вміст вільної води, тому саме цей зразок втрачатиме найбільшу кількість води в період зберігання.

Отже, проведені дослідження дають чітку можливість спрогнозувати, які зразки формованих картопляних чіпсів матимуть найдовший термін зберігання при цьому втрачатимуть найменшу кількість води. Розраховано значення енергії активації молекул води для всіх зразків, переважна кількість молекул води знаходиться в гідратній оболонці (зв'язаному стані).

Література

1. Сирохман І. В. Товарознавство харчових продуктів функціонального призначення: навч. посіб. [для студ. вищ. навч. закл.] / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К. : Центр учбової літератури, 2009 – С. – 544.
2. Influence of Water on the Structure and Dielectric Properties of the Microcrystalline and Nano-Kovalov et al. *Nanoscale Research Letters* (2017) 12:468 DOI 10.1186/s11671-017-2231-5

3. Pichkur, V., Lazarenko, M., Alekseev, O., Kovbasa, V., Lazarenko, M. (2015). Thermogravimetric research of the extruded and native types of starch. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 1(6 (73)). – С. 52-56.
4. Півоваров, О. А. Дериватографічні дослідження тіста приготовленого з використанням плазмохімічно активованих водних розчинів / О. А. Півоваров, С. Ю. Миколенко // Харчова наука і технологія. – 2011. – № 3 (16). – С. 69–72.
5. Остриков, А. Н. Определение форм связи влаги в перце методом дифференциального термического анализа / А. Н. Остриков, А. Н. Чайкин, И. В. Кунецова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2005. – № 1. – С. 94–95.
6. Дослідження процесу плавлення сирної пасти за допомогою дериватографа Q-1000 / Ф. В. Перцева, П. В. Гурський, А. Л. Фошан, Л. О. Чуйко // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства та торгівлі : збірник наукових праць ХДУХТ. – 2005. – Вип. 2. – С. 35–41.