

# ПЕРЕРОЗПОДІЛ ВОДИ В МАКАРОННОМУ ТІСТІ З АНТИОКСИДАНТАМИ ТА ЙОГО МІКРОСТРУКТУРА

В.Г. Юрчак, кандидат технічних наук

Т.І. Левадна

Л.С. Дегтярьов, В.В. Манк, доктори хімічних наук

*Український державний університет харчових технологій*

Останнім часом у харчовій промисловості все ширшого застосування набувають добавки антиоксидантної дії. Вони надають виробам профілактичних властивостей, запобігають небажаним окисним процесам на технологічних стадіях виготовлення харчових продуктів та під час їх зберігання.

Ми розробили НТД на “Макаронні вироби вітамінізовані з  $\beta$ -каротином” та “Каротинові”, які мають профілактичні властивості, зокрема сприяють підвищенню резистентності організму при радіологічному опроміненні завдяки антиоксидантним властивостям провітаміну А [1]. Проте  $\beta$ -каротин сам окиснюється значною мірою на різних стадіях виготовлення та зберігання продукції. Для запобігання цьому процесу ефективними добавками є соєвий лецитин, аскорбінова кислота та D- $\alpha$ -токоферол, які є різними за механізмом дії, проте сприяють зменшенню руйнування  $\beta$ -каротину, а також поліпшують якість виробів за органолептичними показни-

*Дослідженнями форм зв'язку вологи макаронного тіста з добавками антиоксидантної дії та його мікроструктури встановлено, що використання соєвого лецитину,  $\beta$ -каротину та аскорбінової кислоти сприяє зменшенню енергії зв'язування вологи колоїдами тіста, а також утворенню більш тонкопористої його структури.*

*В результаті досліджень форм зв'язку вологи макаронного теста з добавками антиоксидантного действия, а также его микроструктуры было установлено, что использование соевого лецитина,  $\beta$ -каротина и аскорбиновой кислоты способствует уменьшению в разной степени энергии связывания влаги коллоидами теста и приводит к образованию более тонкопористой его структуры.*

Результати оброблення дериватограм макаронного тіста масовою часткою вологи 40 %

Дозування добавки, % до маси борошна	Дані дериватограм	
	Температурний інтервал, °С	Втрати маси, мг (% до сухих речовин)
Контроль (без добавки)	20-42	10 (1,7)
	42-115	95 (15,8)
	115-125	225 (37,5)
	125-152	65 (10,8)
Соевий лецитин, 0,3	20-39	10 (1,7)
	39-105	110 (18,3)
	105-119	210 (35,0)
	119-150	70 (11,7)
β-каротин, 0,003	20-50	15 (2,5)
	50-110	100 (16,7)
	110-125	215 (35,8)
	125-149	70 (11,7)
β-каротин, 0,003 та соевий лецитин, 0,3	20-35	10 (1,7)
	35-102	105 (17,5)
	102-115	210 (35,0)
	115-148	70 (11,7)
β-каротин, 0,003 та аскорбінова кислота, 0,01	20-42	10 (1,7)
	42-120	145 (24,1)
	120-147	175 (29,2)
	147-163	70 (11,7)

Таблиця 2

Результати оброблення дериватограм макаронного тіста з масовою часткою вологи 35 %

Дозування добавки, % до маси борошна	Дані дериватограм	
	Температурний інтервал, °С	Втрати маси, мг (% до сухих речовин)
Контроль (без добавки)	20-34	5 (0,8)
	34-64	30 (4,6)
	64-110	210 (32,3)
	110-140	100 (15,4)
Соевий лецитин, 0,3	20-30	5 (0,8)
	30-90	105 (16,2)
	90-110	160 (24,6)
	110-142	80 (12,3)
β-каротин, 0,003	20-43	10 (1,5)
	43-95	100 (15,4)
	95-115	155 (23,8)
	115-142	85 (13,1)

ками і варильними властивостями [2]. Вивчення впливу цих добавок на технологічні процеси виготовлення макаронних виробів дає змогу не лише обґрунтувати оптимальні параметри, а й пояснити механізм їхньої дії.

Як відомо, розподілення води в макаронному тісті та сирих виробках між окремими колоїдами борошна і форми зв'язку її з матеріалом впливають на реологічні характеристики тіста, кінетику сушіння виробів, що має першочергове значення для формування якості макаронних виробів.

У цій роботі досліджували вплив водорозчинних препаратів β-каротину, соєвого лецитину та аскорбінової кислоти на стан води в макаронному тісті. Дослідження проводили термогравіметричним методом на приладі Q-1000, а також методом ЕПР за допомогою спінової мітки. Слід зазначити, що ці сучасні методи дослідження не використовувались до останнього часу при вивченні об'єктів макаронного виробництва. Вони вперше застосовані нами для дослідження властивостей макаронних виробів з пектином та овочевими порошками [3] і дають змогу отримати нові уявлення про зв'язки вологи в напівфабрикатах макаронних виробів.

Щоб отримати дериватограми, зразки уцільненого тіста нагрівали в діапазоні температур 20...200 °С із постійною швидкістю нагрівання 1,25 °С за хвилину. Дериватограми — це криві зміни маси зразків TG, температури TA, перших похідних від них DTG та DTA. При аналізі отриманих результатів застосовували методику, розроблену А.М. Литвиненком [4].

Для вивчення впливу вказаних добавок на стан води в макаронному тісті їх вносили у кількостях, визначених нами як оптимальні для поліпшення якості виробів: соєвий лецитин — 0,3 % до маси борошна, β-каротин у складі препарату "Веторон" — 0,003 %; вивчали також сумісний вплив соєвого лецитину та β-каротину в зазначених кількостях і β-каротину та аскорбінової кислоти в кількості 0,01 % до маси борошна.

Дослідження проводили для модельного тіста з масовою часткою вологи 40 %, а для окремих зразків готували тісто з масовою часткою вологи 35 %, яка перебуває в межах, рекомендованих для роботи пресів малої потужності (33...35 %). Таким чином створювалась можливість вивчити вплив вологості тіста на перерозподіл форм зв'язку вологи в ньому. Результати розшифрування дериватограм наведені в табл. 1 і 2.

Спектроскопія ЕПР — один із найбільших інформативних фізичних методів дослідження будови і властивостей вільних радикалів, який сьогодні також використовують для вивчення процесів структуроутворення у високомолекулярних і біологічних системах, харчових продуктах тощо. Суть методу спінового зонда полягає у вимірюванні ширини ліній спектра ЕПР стабільного радикала, який додається в систему і виконує функцію репортерської мітки. Зміни, які відбуваються з молекулярними структурами в ході технологічного процесу, можуть

впливати на ступінь обертальної і поступальної мобільності спінового зонда, яка й визначає ширину ліній спектра, а також зумовлює зміни величини надтонкого розщеплення і g-фактора спектрів ЕПР. Варіація значень ширини ліній спектра вказує на зміну мікрор'язкості системи та об'єму води, в якій перебуває спіновий зонд.

У роботі [3] показано, що в тісті, масова частка вологи якого перевищує 35 %, утворюються значні об'єми води, в яких рухається спінова мітка. Великий об'єм води не дає змоги у цьому випадку відчутти зміну стану вологи під дією добавок. Тому в цій серії дослідів замішували тісто з масовою часткою вологи 35 %, використовуючи розчин радикала. Спіновим зондом була сіль натрію 2,2', 5,5'-тетра-

Вплив добавок на енергію активації  
і частоту обертання радикала

Зразки тіста з добавкою, % до маси борошна	Енергія активації радикала E, КДж·моль <sup>-1</sup>	Частота обертання радикала $\nu \cdot 10^{-9}$ , Гц
Контроль (без добавки)	6,2	4,8
Соевий лецитин, 0,2 0,3 0,5	4,6	6,8
	3,4	7,5
	3,8	7,2
$\beta$ -каротин, 0,003	3,8	7,2

Таблиця 4

Вплив аскорбінової кислоти на енергію  
активації і частоту обертання радикала

Зразки тіста з добавкою, % до маси борошна	Енергія активації радикала E, КДж·моль <sup>-1</sup>	Частота обертання радикала $\nu \cdot 10^{-9}$ , Гц
Контроль (без добавки)	2,2	8,4
Аскорбінова кислота, 0,01	1,5	9,3

метил-3-імідазолін-1-оксил-4-карбонової кислоти. Соевого лецитину вносили 0,3 % до маси борошна,  $\beta$ -каротину у складі "Веторону" — 0,003, аскорбінову кислоту — 0,01 % до маси борошна.

Спектри ЕПР отримували за допомогою спектрометра фірми Varian E-9 в інтервалі температур 15...45 °С.

Основною характеристикою ступеня рухливості радикала є тривалість кореляції  $\tau$ , що обернено пропорційна частоті обертання ( $\nu = 1/\tau$ ) і коефіцієнту обертальної дифузії D молекул середовища. Тривалість кореляції  $\tau$  визначали за формулою для співвідношення інтенсивності тільки крайніх компонент спектра ЕПР:

$$\tau = 6,6 \cdot 10^{10} \Delta H_{-1} \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (1)$$

де  $6,6 \cdot 10^{10}$  — значення, яке пов'язане з переходом від ширини лінії спектра до її інтенсивності;  $\Delta H_{-1}$  — ширина лінії крайньої компоненти спектра;  $I_{+1}$ ,  $I_{-1}$  — інтенсивності крайніх компонент ліній спектра (див. рис. 1).

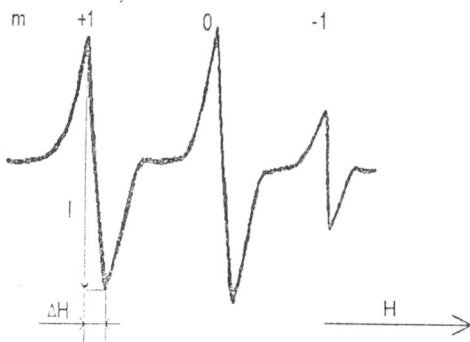


Рис. 1. Спектр нітросильного радикала (H — напрям збільшення магнітного поля)

Енергію активації радикала E визначали за формулою

$$\ln \left( \frac{1}{\tau} \right) = \ln D_0 \left( - \frac{E}{RT} \right), \quad (2)$$

де  $D_0$  — передекспоненціальний множник; R і T — відповідно газова стала і температура.

Залежності оброблені методом найменших квадратів. Результати розрахунків наведені в табл. 3 і 4.

Аналіз отриманих дериватограм дає змогу виділити п'ять температурних діапазонів на кривих, кожний з яких можна пов'язувати з видаленням вологи різних типів.

Результати оброблення дериватограм (рис. 2) макаронного тіста з масовою часткою вологи 40 % показують (див. табл. 1), що в діапазоні незначного підвищення температур 20...50 °С (перший діапазон) спостерігається втрата вологи в кількості 1,7...2,5 % до маси зневодненого тіста. Можна стверджувати, що в цьому інтервалі температур видаляється вільна волога, яка міститься в крупних капілярах і комірках тіста. Причому добавки, крім  $\beta$ -каротину, практично не впли-

вають на кількість вологи цього типу. В другому діапазоні (при підвищенні температури до 120 °С) кількість видаленої вологи з макаронного тіста помітно зростає і становить 15,8...24,1 % до маси зневодненого тіста. Очевидно, що в цьому інтервалі температур видаляється волога мікрокапілярів, яка має нижчу енергію зв'язку, ніж адсорбційно зв'язана волога. Використання  $\beta$ -каротину та соєвого лецитину сприяє зростанню кількості вологи цієї форми зв'язку і становить відповідно 16,7 та 18,3 %, що на 5,4 і 13,7 % більше відносно контрольного тіста (15,8 %). У разі сумісного внесення  $\beta$ -каротину і соєвого лецитину кількість видаленої вологи в цьому інтервалі становить 17,5 % до маси зневодненого тіста, а найбільше зростає при внесенні  $\beta$ -каротину та аскорбінової кислоти (24,1 % до маси зневодненого тіста).

Підвищення температури нагрівання тіста понад 100 °С супроводжується глибоким ендотермічним піком, який характеризує видалення зв'язаної вологи. Асиметрія піка свідчить про видалення зв'язаної вологи двох форм: відносно слабкіше зв'язаної вологи гелевого простору (третьій діапазон) та адсорбційно зв'язаної вологи (четвертий діапазон).

Кількість зв'язаної вологи, яка видаляється у третьому діапазоні, зменшується в разі використання добавок і становить 35,0 та 35,8 % до маси зневодненого тіста для зразків макаронного тіста з соєвим лецитином та з препаратом  $\beta$ -каротину відповідно, що на 6,7 і 4,5 % менше кількості видаленої вологи в контрольному зразку тіста (37,5 %). Додаткове використання аскорбінової кислоти сприяє значному зменшенню кількості вологи цієї форми зв'язку на 22,2 % порівняно з контролем.

Як видно з табл. 1, на кількість найміцніше зв'язаної вологи, яка видаляється в четвертому діапазоні, добавки не мають значного впливу.

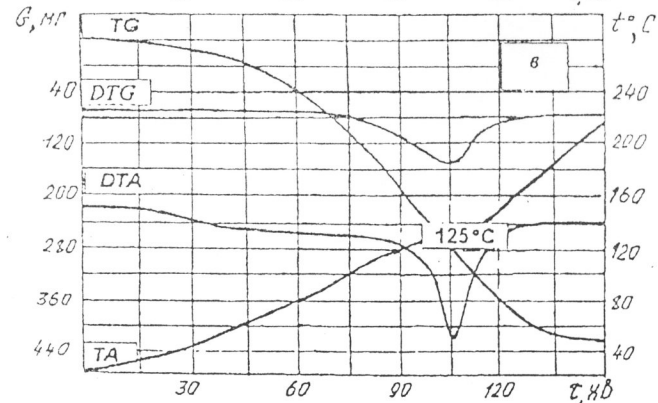
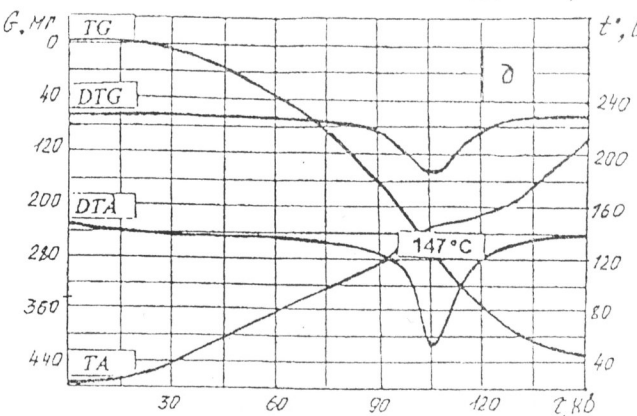
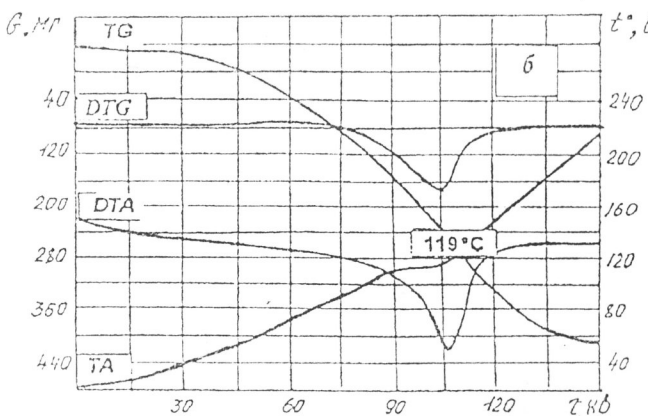
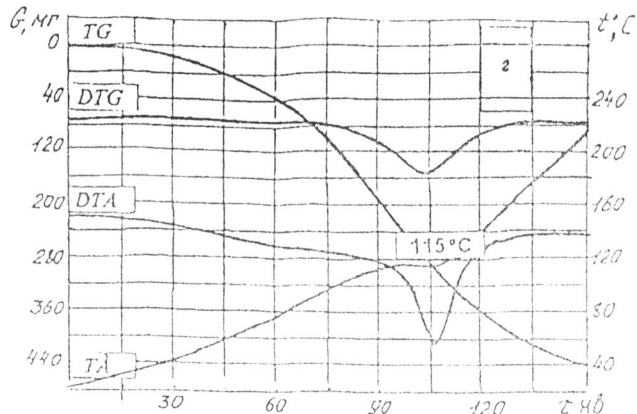
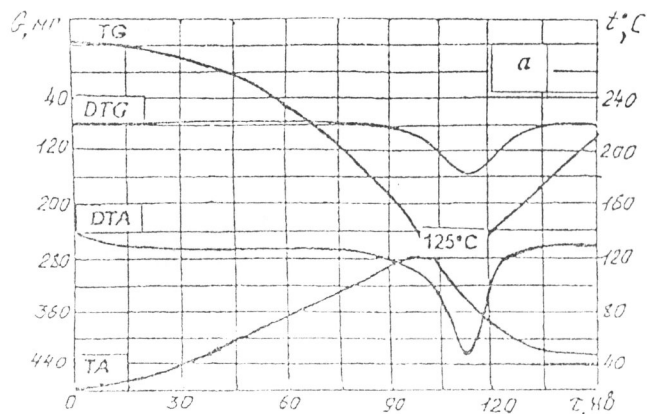


Рис. 2. Дериватограми тіста вологістю 40 %:  
 а — без добавок (контроль); б — з 0,003 % β-каротину; в — з 0,3 % соєвого лецитину; г — з 0,003 % β-каротину та 0,3 % соєвого лецитину; д — з 0,003 % β-каротину та 0,1 % аскорбінової кислоти

Отже, вищевикладене свідчить про зменшення кількості міцно зв'язаної води, зокрема води гелевого простору, і зростання внаслідок цього кількості слабкіше зв'язаної води в разі використання соєвого лецитину, β-каротину, а також при сумісному їх використанні і при застосуванні аскорбінової кислоти разом з β-каротином. Крім того, такі залежності є непрямим свідченням утворення щільної структури тіста з цими добавками.

Результати оброблення дериватограм макаронного тіста з масовою часткою води 35 % свідчать (див. табл. 2), що характер дериватограм практично не змінюється порівняно з модельним тістом. У зразках тіста з добавками також спостерігається перерозподіл води за формами зв'язку, а саме: зменшується кількість міцно зв'язаної води гелевого простору або осмотично зв'язаної води, внаслідок цього зростає кількість води в мікрокапілярах (другий діапазон).

Зниження масової частки води сприяє насамперед зменшенню кількості вільної води, яка становить 0,8...1,5 % до маси зневодненого тіста, а також зменшенню кількості води інших форм зв'язку — води мікрокапілярів та осмотично зв'язаної води порівняно з тістом з масовою часткою води 40 %. Це може бути пояснено як гідрофобними властивостями добавок, так і утворенням більш тонкопористої структури тіста. Разом з тим спостерігається деяке зростання кількості адсорбційно зв'язаної води (четвертий діапазон), що свідчить про здатність колоїдів борошна при нижчих значеннях води зв'язувати її міцніше.

Аналіз результатів, отриманих методом ЕПР, підтверджують висновки, зроблені на підставі розгляду дериватограм. Як свідчать дані табл. 3, вже при внесенні 0,2 % соєвого лецитину спостерігається зниження енергії активації Е радикала з 6,2 до 4,6 КДж·моль<sup>-1</sup>. Одночасно збільшується і час-

тота обертання радикала  $v$ . Найзначніше зниження енергетичного бар'єра  $3,4 \text{ КДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  спостерігається у разі додавання соєвого лецитину в кількості  $0,3 \%$  до маси борошна, що майже вдвічі менше, ніж для контрольного зразка. Збільшення дози добавки до  $0,5 \%$  дещо підвищує енергію активації радикала, але вона все ж залишається меншою, ніж у контрольному зразку. Це свідчить про збільшення об'єму слабкіше зв'язаної води, в якій може рухатися радикал.

Використання  $\beta$ -каротину теж зумовлює збільшення об'єму вільної вологи, в якій може рухатися радикал, оскільки підвищує частоту обертання спінового зонда ( $7,2 \cdot 10^{-9}$  Гц), а також зменшує енергію активації радикала відносно контрольного зразка на  $38,8 \%$ .

Під час проведення експерименту було помічено, що додавання аскорбінової кислоти зменшує інтенсивність ліній спектра ЕПР спінової мітки, що може бути пов'язано із взаємодією між обома речовинами. Тому для дослідження мікроструктури тіста з аскорбіновою кислотою як спіновий зонд використовували  $2,2', 6,6'$ -тетраметил-4-он-піперидилоксил-1, який практично не взаємодіє з аскорбіновою кислотою і відповідає вимогам щодо розчинності та стійкості в системі.

Аналіз отриманих даних (див. *табл. 4*) показує, що внесення аскорбінової кислоти в тісто зумовлює тенденцію до зниження показників енергетичного бар'єра радикала, тобто теж сприяє збільшенню об'є-

му слабкіше зв'язаної води, про що свідчить зменшення енергії активації радикала у зразку тіста з добавкою відносно контрольного зразка на  $31,8 \%$ .

**Висновок.** Таким чином, на підставі отриманих результатів можна стверджувати, що внесення вищезазначених добавок сприяє утворенню більш тонкопористої структури макаронного тіста і збільшенню об'єму відносно вільної води. Слід звернути увагу на той факт, що дія лецитину суттєвіша порівняно з аскорбіновою кислотою, яка завдяки карбоксильній групі більш полярна і взаємодіє з водою активніше порівняно з соєвим лецитином, який являє собою складний ефір. Найпомітніший вплив справляє добавка соєвого лецитину в кількості  $0,3 \%$  до маси борошна.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Макарони з бета-каротином* / В.І. Дробот, В.Г. Юрчак, Т.І. Левадна та ін. // *Зерно і хліб*. — 1999. — № 2. — С. 34.
2. *Левадна Т.І., Юрчак В.Г.* Вплив соєвого лецитину на властивості тіста та макаронних виробів // *Харч. пром-сть*. — Вип. № 45. — С. 24–30.
3. *Дослідження впливу пектину та пектиновмісної сировини на перерозподіл води в макаронному тісті* / Г.І. Волощук, В.Г. Юрчак, Л.С. Дегтярьов, В.В. Манк // *Пр. Міжнар. конф. "Проблеми та перспективи створення та впровадження прогресивних ресурсо- та енергоощадних технологій, обладнання в галузях харчової та переробної промисловості"*: У 2 ч. — К.: УДУХТ, 2000. — Ч. 2. — С. 64–65.
4. *Литвиненко А.М.* Совершенствование процесса и оборудования для сушки пищевых кристаллических материалов: Дис ... канд. техн. наук: 05.18.12. — К., 1992. — 189 с.