

Г.І. Волощук

В.Г. Юрчак,

В.А. Хижний, кандидати техн. наук

Л.С. Дегтярьов, д-р хім. наук

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ УТВОРЕННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР МАКАРОННОГО ТІСТА

Фізико-хімічні властивості та механічна стабільність надмолекулярних структур, що утворюються в процесі виготовлення харчових продуктів, зумовлені склад-

ними біохімічними процесами, які відбуваються під час технологічних операцій. Вони, у свою чергу, визначають і показники якості готових виробів. Динаміка утворення таких структур досліджується, в основному, за допомогою реологічних методів [1], які дають можливість отримати

---

© Г.І. Волощук, В.Г. Юрчак, В.А. Хижний, Л.С. Дегтярьов, 2000

лише інтегральні непрямі показники будови тіста і зміни їх у технологічному циклі. Важливі деталі міжмолекулярних взаємодій між основними складовими борошна, води та різних добавок залишаються з такому випадку не розкритими. Можливість глибшого дослідження цих процесів дає вивчення спектрів ЕПР методом спінового зонда.

Метод спінового зонда, який широко використовується в дослідженнях процесів структуроутворення, що відбуваються в блоці полімеру або рідкого кристала, біологічних системах тощо, полягає у вивченні ширини ліній у спектрах ЕПР стабільного, як правило нітроксильного, радикала, який додається до середовища і виконує функції спінового зонда [2,3,4]. Зміни, що відбуваються з молекулярними структурами, впливають на ступені обертальної та поступальної мобільності спінового зонда. Інтенсивність поступальної мобільності визначає ширину ліній спектрів, особливо в області більших значень магнітного поля, змінює величини надтонкого розщеплення і g-фактора спектрів ЕПР.

На практиці порівнюють не значення ширини ліній ( $\Delta H$ ), а їхні інтенсивності I (рис.1). З огляду на той факт, що величина  $\Delta H$  пропорційна квадрату інтенсивності, збільшення або, навпаки, зменшення останньої дає змогу вимірювати з високим ступенем чутливості відповідні зміни

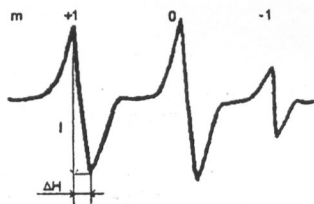


Рис. 1. Спектр ЕПР нітроксильного радикала:  
m – магнітне квантове число відповідної лінії

ширини лінії. Основною характеристикою ступеня рухливості радикала є час кореляції  $\tau$ , що обернено-пропорційний частоті обертання ( $\nu = 1/\tau$ ) і коефіцієнту обертальної дифузії D молекул середовища. Природно, що дифузія визначається просторовою будовою молекул, інформацію щодо змін якої можна отримати на підставі результатів дослідження залежності значень D від температури:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

де E – величина енергетичного бар'єра; R і T – відповідно газова стала і температура;  $D_0$  – передекспоненціальний множник. Тобто вивчення поведінки спінового зонда в середовищі залежно від температури дає змогу отримати важливу інформацію про стан молекулярних структур самого середовища. Використання можливостей цього методу для вивчення взаємодії складових речовин тіста може дати глибше уявлення про цей процес.

Раніше ми встановили [5], що пектин впливає на процеси водопоглинання і структуру тіста, поліпшує якість макаронних виробів.

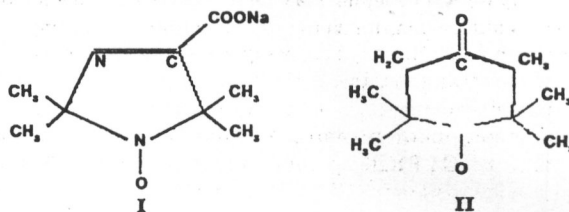
У давній роботі використано метод спінового зонда для вивчення взаємодії компонентів макаронного тіста з різною вологістю при виготовленні виробів з пектином і з хлібопекарського борошна вищого сорту.

#### Методика досліджень

Тісто замішували протягом 10...15 хв з додаванням до борошна води, що відповідало вологості тіста від 24 до 37%. До зняття спектрів тісто витримували при кімнатній температурі (методика А) або при 4...5°C в холодильнику (методика В).

Спектри ЕПР досліджували за допомогою спектрометра фірми Varian E-9 в межах температур від 10 до 60°C. Точність, з якою підтримувалась температура в резонаторі спектрометра, дорівнювала  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Спіновим зондом були сіль натрію 2,2',5,5'-тетраметил-3-імідазолін-1-оксил-4-карбонової кислоти (I) і 2,2',6,6'-тетраметил-4-карбоніл-піперидин-1-оксильний (II) радикали, що відповідають вимогам щодо розчинності, стабільності, вигляду спектра ЕПР, потрібних для даних досліджень. Слід зазначити, що основну частину дослідів проведено за допомогою радикала I, радикал II використовували лише в окремих випадках. Результати для обох радикалів практично збігаються:



Розрахунок часу кореляції виконували за дещо спрощеною формулою для співвідношення інтенсивностей тільки крайніх компонентів спектра ЕПР зонда [2]:

$$\tau = 6,6 \cdot 10^{10} \Delta H + 1 \left( \sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right), \quad (2)$$

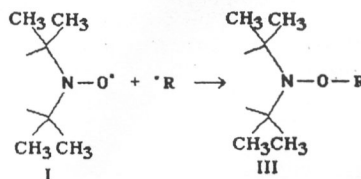
де нижній індекс відповідає значенню магнітного квантового числа.

Для розрахунку енергії активації використано залежність логарифма частоти обертання радикала від показника, що дорівнює оберненій температурі. Відповідні кореляційні залежності оброблено методом найменших квадратів, коефіцієнт кореляції щонайменше дорівнює 0,8.

#### Аналіз результатів

Результати дослідів свідчать, що інтенсивність сигналу ЕПР нітроксильного радикала з часом зменшується. Так, протягом доби при кімнатній температурі зазначене зменшення дорівнює приблизно одному порядку. Збільшення температури суттєво прискорює цей процес: при температурі 60°C інтенсивність лінії, що відповідає найменшому значенню напруження магнітного поля, зменшується приблизно на 35% протягом 45 хв. Такий процес не впливає на співвідношення інтенсивностей ліній, яке зберігається з точністю  $\pm 1\%$ .

Очевидно, явище зменшення інтенсивності сигналу пов'язане з радикально-ланцюговим процесом окиснення компонентів борошна киснем повітря. Вуглеводневі радикали (R), що утворюються внаслідок розпаду пероксидів, швидко взаємодіють з нітроксильним радикалом (наприклад, I) і зменшують його концентрацію завдяки утворенню діамгнітної сполуки (III):



Можна було б сподіватися, що порядок реакції, яка зумовлює зменшення концентрації радикала, відповідає мономолекулярному процесу. Таке припущення не підтверджується експериментальними даними. Як і у випадку результатів роботи [6], дані щодо зменшення інтенсивності сигналу ЕПР радикала з часом не дають змоги отримати пряму лінію в напівлогарифмічних координатах (рис 2, де  $I_0$  – початкова інтенсивність лінії спектра ЕПР,  $I_t$  – інтенсивність у момент часу  $\tau$ ). На наш погляд, цей факт зумовлений процесами дифузії. Дійсно, як свідчить рис. 2 (крива б), з підвищенням температури, що збільшує швидкість усіх

процесів, у тому числі й пов'язаних з дифузією, ступінь відхилення експериментальних даних від прямої лінії зменшується.

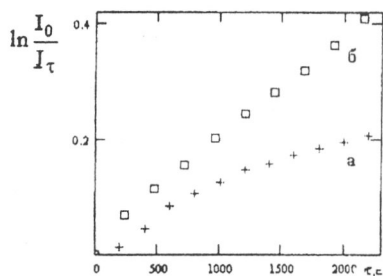


Рис. 2. Залежність  $\ln(I_0/I_t)$  від часу  $\tau$  при температурах 50 (а) і 60°C (б)

Результати, отримані методом спінового зонда для тіста з різною вологістю, підготовленого за методикою А, наведено в таблиці. Розгляд їх свідчить, що із зменшенням кількості води в зразках тіста енергія активації поступово збільшується. Одночасно зменшується і частота обертання радикала.

#### Вплив вологості тіста на енергію активації та частоту обертання радикала

Вологість тіста W, %	Енергія активації радикала E, кДж·моль <sup>-1</sup>	Частота обертання радикала $\nu \cdot 10^{-9}$ , Гц
37,0...35,0	5,5 ± 1,0	5,5
32,0	7,5 ± 1,5	4,0
30,0	9,5 ± 1,5	3,0
26,5	10,3 ± 2,0	2,2
24,5	15,0 ± 2,0	1,6

Якщо після підготовки відповідної суміші зразки витримуються до моменту проведення досліджень при кімнатній температурі (методика А), то енергія активації щодо руху залишається в межах (5,7 ± 1,5) кДж·моль<sup>-1</sup> за умови, що тісто готується вологістю від 39 до 32%. Із зменшенням останньої до 30% енергетичний бар'єр підвищується і дорівнює (9,6 ± 1,0) кДж·моль<sup>-1</sup>, при цьому також зменшується і частота, що характеризує рух радикала, від  $7 \cdot 10^9$  до  $4 \cdot 10^9$  Гц.

П'ять відсотків пектину, що додаються до борошна при вологості тіста 37...39%, практично не змінюють поведінки спінового зонда. Енергія активації в цьому випадку дорівнює (5,0 ± 1,0) кДж·моль<sup>-1</sup>, а частота  $\nu = 6,7 \cdot 10^9$  Гц, що збігається з даними таблиці. Зменшення вологості до 35% збільшує енергетичний бар'єр до (10,0 ± 2,0) кДж·моль<sup>-1</sup> і зменшує значення  $\nu$  до  $4,5 \cdot 10^9$  Гц.

Отримані дані, на наш погляд, відбивають процеси взаємодії води з молекулярними системами борошна. Дійс-

но, якщо відсоток води високий (37...35%), то величина енергії активації не залежить від способу підготовки зразків тіста (методики А і В) і дорівнює приблизно 5 кДж·моль<sup>-1</sup>. У разі зменшення її кількості значення енергетичного бар'єра підвищується (див. таблицю). Цей ефект зумовлений тим, що частина води внаслідок сольватації утворює надмолекулярні структури борошна. Об'єм води в якому перебуває спіновий зонд, у такому випадку зменшується, обмежуються ступені свободи руху радикала, що і зумовлює збільшення величини E. Зазначимо, що ця залежність краще простежується у випадку приготування тіста за методикою А порівняно з даними, отриманими за методикою В. Очевидно, що при вищій температурі збільшується сорбційна здатність колоїдів борошна, а це зумовлює зменшення об'єму вільної води. Всі ці процеси і відбиваються на поведінці спінового зонда.

Пектин частково зв'язує воду, тому і збільшуються енергетичні характеристики: для зразків тіста з вологістю 35% значення енергії активації зростає від 5,5 кДж·моль<sup>-1</sup> (без пектину) приблизно вдвічі (до 10 кДж·моль<sup>-1</sup> з додаванням пектину).

**Висновки.** Результати дослідження процесів структуроутворення макаронного тіста методом спінового зонда дали можливість встановити, що в разі зниження вологості тіста зменшується рухливість радикала і збільшується енергія його активації. Внесення пектину, як гідрофільної добавки також підвищує енергію активації радикала. На наш погляд, ця закономірність є наслідком зменшення об'єму вільної води, в якому може рухатися радикал, що безпосередньо впливає на структурно-механічні властивості макаронного тіста.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Николаев Б.А. Структурно-механические свойства мучного теста. – М.: Пищ. пром-сть, 1976. – 247 с.
2. Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность, применение. – М.: Химия, 1973. – 408с.
3. Метод спиновых меток. Теория и применение / Под ред. Л.М.Берлинера. – М.: Мир, 1979. – 639 с.
4. Свободные радикалы в биологии / Под ред. У.М.Праора. – М.: Мир, 1979. – Т. I. – 318 с., Т. II. – 328 с.
5. Вплив пектиновмісної сировини на технологічний процес та якість макаронних виробів / Г.І.Волощук, Л.Ю.Годунова, Ю.В.Устинов, В.Г.Юрчак // Пр. Міжнарод. конф. «Розроблення та впровадження прогресивних ресурсоощадних технологій та обладнання в харчову та переробну промисловість». – К.: УДУХТ. – 1997. – С.77.
6. Taub I.A., Kim Y.K., Tsoubeli M.N., Ross E. Microdomains of viscosity in food matrices: structural and kinetic evidence for dough/bread // ISPOW 7. Proceedings of the poster sessions. – P. 216 – 219.