

В.В. МАНК, доктор хімічних наук

А.М. ЛИТВИНЕНКО, кандидат технічних наук

Національний університет харчових технологій

КОМПЛЕКСНИЙ ФІЗИКО-ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВМІСТУ ВОЛОГИ В ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ

Запропоновано застосування комплексного фізико-термічного аналізу для визначення різних форм зв'язку вологи з кристалічними продуктами (лимонною кислотою, рафінованою лактозою і глюкозою), вмісту та температурних інтервалів видалення кожної з них.

Предложено применение комплексного физико-термического анализа для определения разных форм связи влаги с кристаллическими продуктами (лимонной кислотой, рафинированной лактозой и глюкозой), содержания и температурных интервалов удаления каждой из них.

Усі харчові продукти, у тому числі кристалічні (цукри, харчові кислоти тощо), містять структурну вологу різних форм. Наявність декількох форм зв'язку вологи в харчових кристалічних продуктах зумовлено хімічною будовою і технологією отримання їх, умовами підготовки та проведення теплової обробки. Наявність води в кристалічних продуктах значною мірою визначає поверхневі та структурно-механічні властивості їх – здатність комкуватися, алежуватися, зберігати товарний вигляд і под.

Одержують якісний готовий продукт сушінням його при певній температурі для видалення вільної вологи, не порушуючи цілісності кристалічної води. Отже, основною і найбільш актуальною проблемою при цьому є вибір оптимальних режимів сушіння, які встановлюються на підставі глибоких наукових досліджень станів та форм зв'язку води.

У даній праці об'єктами досліджень були лимонна кислота, рафіновані лактоза і глюкоза (клас монокристалогідратів). Щоб визначити різні форми зв'язку вологи з кристалічними продуктами, кількісно оцінити та встановити температурні інтервали видалення кожної з них, застосовано комплексний фізико-термічний аналіз, який

включає гравіметричні методи (висушування у сушильній шафі й термогравіметрію) та метод ЯМР [1-3].

Загальний вміст вологи у зразках визначали висушуванням їх до постійної маси у сушильній шафі при атмосферному тиску та температурі (105±3) °С. Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1000. Маса наважки змінювалась від 280 до 345 мг залежно від густини продукту, швидкість нагрівання підтримувалася постійною: 0,6 °С/хв для лимонної кислоти і глюкози при чутливості ваг 50 мг та 1,25 °С/хв – для лактози при чутливості ваг 100 мг. Одержані результати наведено в таблиці та на рис. 1 і 2.

Вміст вологи в харчових кристалічних продуктах

| Зразок | Масова частка кристалізаційної води (розрахункове значення), % | Масова доля вологи, % | | | | | |
|-----------------|--|-----------------------|--------------------------------|--------------------|------|----------|-----------------|
| | | Загальна | Вільна (розрахункове значення) | Сушильна шафа | | Загальна | Кристалізаційна |
| | | | | Термогравіметрична | ЯМР | | |
| Лактоза | 5,00 | 16,2 | 11,2 | 10,5 | 4,76 | - | - |
| Глюкоза | 9,09 | 13,7 | 4,61 | 4,44 | 8,58 | 13,82 | 9,45 |
| Лимонна кислота | 8,57 | 9,98 | 1,41 | 1,30 | 8,40 | 10,03 | 8,31 |

Характерною особливістю кривих дегідратації (рис. 1) є швидке видалення вологи у початковий період сушіння, яке потім сповільнюється. Так, основна маса вологи із глюкози видалення у перші 20 хв, а потім протягом 100 хв спостерігається незначне зміння маси зразка до постійного вологовмісту. При сушінні лактози умови рівноваги досягаються у 2 рази швидше. На відміну від глюкози і лактози, лимонна кислота набагато повільніше втрачає воду й умови рівноваги досягаються протягом 26...27 год сушіння.

Проте із стандартних кривих дегідратації, які звичайно використовуються для визначення загальної вологи в продуктах і аналізу процесу сушіння в лабораторних умовах, неможливо одержати достовірні дані про наявність різних форм зв'язку вологи та кількісний вміст кожної з них. У цьому разі можна вважати, що різниці між загальним вмістом вологи в продукті й кристалізаційною водою, яка не видалення при даній температурі, належить до вільної вологи (див. таблицю).

Ефективнішим є метод термогравіметрії. Під час проведення досліджень з малою швидкістю підвищення температури (≤ 1 °С/хв) дрібнодисперсні матеріали можна сушити у режимі, близькому до рівноважного стану при кожній температурі. При цьому криві сушіння харчових кристалічних матеріалів поділяються на окремі відрізки, які характеризуються різною енергією зв'язку вологи з матеріалом.

Аналіз термограм досліджуваних продуктів показав, що видалення вологи під час висушування проходить у кілька етапів (рис. 2). Спочатку видалення менш зв'язана вода, яка, як вважає багато дослідників [4], адсорбована на поверхні дисперсних частинок і тому в першу чергу видалення при нагріванні.

Як видно із рис. 2, зневоднення зразків починається вже при кімнатних температурах і закінчується для лимонної кислоти, глюкози і лактози відповідно при 43, 55 і 69 °С. Певно, на початковому етапі зневоднення видалення є вола, що слабо зв'язана з поверхнею матеріалу. Її звичайно називають вільною. Свідченням цього припущення є те, що кількість вільної вологи за даними ТГА близьке до її вмісту, розрахованому за результатами висушування в сушильній шафі (див. таблицю). Після видалення вільної вологи у деякому діапазоні температур втрати маси зразків не спостерігаються, а далі, при більш

високих температурах, починається видалення кристалізаційної води. Із глюкози і лактози вона видалення в інтервалі температур відповідно 63...110 та 110...173 °С. Для лимонної кислоти характер кривої розкладання відбувається з утворенням проміжних кристалогідратів нестехіометричного складу.

Спектри ЯМР протонів кристалічних продуктів одержували на приладі РЯЗ301 (робоча частота 16 МГц) при кімнатній температурі, а розчинні і розкладані цих продуктів – на спектрометрі FT-80A (робоча частота 80 МГц) в діапазоні температур від кімнатної до 150 °С. Зразки продуктів для дослідження на ЯМР відбирали безпосередньо

під час виробництва їх на підприємствах, запаковували в ампули і герметизували. Як внутрішній стандарт при одержанні спектрів розчинів використовували натрієву сіль 2,2-диметил-2-сілапантан-5-сульфокислоти (ДСС).

Одноточний висновок про стан слабозв'язаної води в харчових продуктах можна одержати із розгляду спектрів ЯМР широких ліній цих продуктів (рис. 3). Так у спектрі ЯМР протонів вологи лимонної кислоти (див. рис. 3, спектр 1) чітко розділяються: широка смуга протонів нерухомої води і вуглеводневого каркаса продукту та інтенсивна вузька смуга в центрі спектра протонів рухомих молекул води. Такі ж спектри характерні й для інших харчових продуктів. Під час висушування лимонної кислоти при 50 °С протягом 20 хв, що відповідає, згідно з термографічними даними, видаленню фази вільної води, у спектрі ЯМР (див. рис. 3, спектр 2) практично повністю зникає вузька центральна смуга, тоді як широка майже не змінюється за формою та інтенсивністю.

Отже, вільна вода в харчових кристалічних продуктах характеризується вузькою лінією в спектрах ЯМР, що свідчить про високу її рухомість. Оскільки ширина лінії в тонкодисперсних матеріалах визначається неоднорідним розширенням смуг поглинання [3], її значення, яке становить у даному разі $1,5 \cdot 10^{-5}$ Т, може бути використано лише для оцінки нижньої межі ступеня рухомості води. Згідно з працею [5] час кореляції рухомості вільної води в харчових кристалічних продуктах менше ніж 10^{-10} с.

Широка смуга в наведених на рис. 3 спектрах ЯМР належить протонам кристалогідратної води та вуглеводневого каркаса лимонної кислоти. Співвідношення інтегрованих інтенсивностей широкої і вузької смуг поглинання визначається вмістом вільної і кристалогідратної води, а також лимонної кислоти в зразку. Це співвідношення можна одержати графічним поділом спектра на широкую і вузьку компоненти і їх подвійним інтегруванням, оскільки в спектрах ЯМР широких ліній одержують похідні сигналів поглинання (див. рис. 3). Знаючи загальний вміст води в зразку за термографічними даними і вказане співвідношення, можна розрахувати кількість вільної і кристалогідратної води. Однак при проведенні подвійного інтегрування спектрів накопичується велика похибка у визначенні кількості вільної і зв'язаної, або кристалогід-

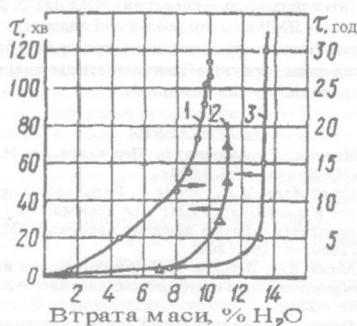


Рис. 1. Криві дегідратації при 105 °С:
1 – лимонної кислоти; 2 – лактози; 3 – глюкози.

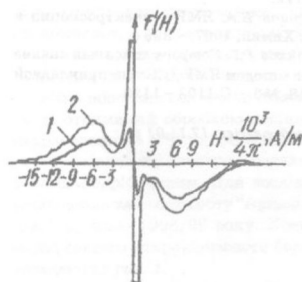


Рис. 3. Похідні сигнали поглинання ЯМР протонів вологої (1) і висушеної при 50 °С лимонної кислоти (2), записані при кімнатній температурі

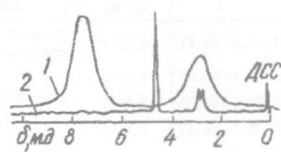


Рис. 4. ЯМР спектри лимонної кислоти:
1 – у розплаві при температурі 124 °С;
2 – у важкій воді (D₂O) при кімнатній температурі

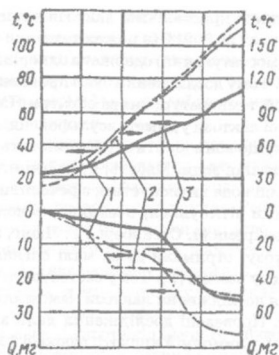


Рис. 2. Термогравітограми:
1 – лимонної кислоти; 2 – лактози; 3 – глюкози

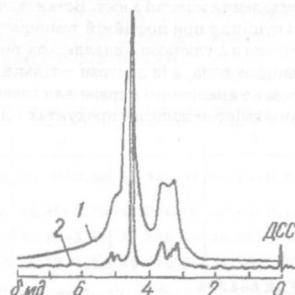


Рис. 5. ЯМР спектри глюкози:
1 – у розплаві при температурі 124 °С;
2 – у важкій воді (D₂O) при кімнатній температурі

ратної, води. Тому ця методика розрахунку може розглядатися як оцінювальна.

Під час нагрівання кристалічних харчових продуктів до температури плавлення широка смуга в спектрі ЯМР починає різко звужуватися. У спектрах розплавів цих продуктів ліві звужуються настільки, що розділюються через швидкий міжмолекулярний і протонний обмін. В цю ж смугу дають вклад і лабільні протони гідроксильних груп продукту.

Спектри ЯМР протонів розплавів лимонної кислоти і глюкози, що записані при температурі 124 °С, наведено на рис. 4 і 5 відповідно. Тут же наведено спектри розчинів цих продуктів у важкій воді (D₂O), що записані при кімнатній температурі. Вважаючи, що зміна температури не дуже відбивається на положенні сигналів груп CH₂ досліджених зразків [6], спектри розчинів використано для оцінки хімічних зсувів води в розплавах.

Із порівняння рис. 4 і 5 видно, що узагальнена смуга протонів води і гідроксильних груп значно сильніше зміщена в слабе поле в спектрі лимонної кислоти, ніж у спектрі глюкози, що визначається кислотним характером протонів груп OH кислоти. Внаслідок цього смуги води та органічної складової продукту в спектрі лимонної кислоти розділені краще, ніж у спектрі глюкози.

Співвідношення інтегральних інтенсивностей смуг поглинання в спектрах ЯМР розчинів і розплавів відповідає кількості атомів водню, які дають вклад у ту чи іншу смугу. Ідентифікуючи всі смуги в спектрі, легко встановити структуру досліджуваної сполуки або концентрацію речовин у сумішах [6].

Використовуючи цю методику і виконавши віднесення смуг у спектрах розчинів лимонної кислоти і глюкози до певних груп атомів [7], на основі відомих структурних формул цих речовин запропоновано такі вирази для взаємного зв'язку між загальним вмістом вологої в зразку, вираженому кількістю води на одиницю кількості продукту – n, моль, і співвідношенням інтегральних інтенсивностей (площ під смугами поглинання води й груп CH і CH₂) К у спектрах розплавів: для лимонної кислоти $n = 2(K - 1)$, для глюкози $n = 3(K - 1)$.

Розрахований за наведеним рівнянням і одержаними спектрами розплавів вміст води в лимонній кислоті, висушеної при 50 °С, становив 0,97 моль на моль кислоти, або 8,31 %, що добре узгоджується з даними термічного аналізу і підтверджує висновок про існування лимонної кислоти в моногідратній формі та міцний зв'язок молекули води у цій сполуці.

Подібні розрахунки та висновки зроблено і для кристалічної глюкози, для якої $n = 1,04$.

Результати досліджень лимонної кислоти і глюкози за допомогою ЯМР високої роздільної здатності наведено в таблиці.

Дослідженням кристалічної лактози встановлено, що при температурах до 200 °С (в межах технічних можливостей блока термостатування) одержати однорідний розплав її не вдається. Тому дослідження були проведені в розчині. При кімнатній температурі знято спектри ЯМР розчинів вологої та сухої лактози у диметилсульфоксиді. Аналіз спектрів показав, що вони ідентичні й не містять сигналу від вільної та зв'язаної води. Мабуть, при розчиненні у диметилсульфоксиді вода витискується з речовини. З подібними труднощами зіткнулися, очевидно, також зарубіжні дослідники, зокрема М. Стейнберг і Г. Люнґ, коли, досліджуючи лактозу, отримали дуже малі сигнали в усьому діапазоні вмісту вологи [2]. Тому застосувати існуючі методи ЯМР для дослідження лактози неможливо.

Висновок. Проведені дослідження дали змогу визначити наявність у лимонній кислоті, глюкозі й лактозі води двох енергетичних станів – поверхневої з високою рухомістю (вільна волога) і кристалогідратної (хімічно зв'язана волога), кількісний вміст та температурні інтервали видалення кожної з них. Встановлено також, що в процесі сушіння при постійній температурі 105 °С із лимонної кислоти і глюкози видаляється поверхнева та кристалізаційна вода, а із лактози – тільки поверхнева. Запропоновано аналітичні вирази для взаємозв'язку між загальним вмістом вологи в продуктах і співвідношенням інте-

ральных інтенсивностей у спектрах ЯМР їхніх розплавів. Крім того, ЯМР високої роздільної здатності можна рекомендувати як експрес-метод контролю виробництва якісних харчових продуктів (ідентичність одержаних продуктів та наявність у них домішок).

ЛІТЕРАТУРА

1. Митчелл Дж. Акватметрия /Пер. с англ. Дж. Митчелл, Д. Смит. - М.: Химия, 1980. - 600 с.
2. Стейнберг М.П., Люнг Г. Использование широколинейного и импульсного ЯМР для исследования воды в пищевых продуктах //Вода в пищевых продуктах.-М.: Пищ. Пром-сть, 1980. - С. 188 - 201.
3. Манн В.В., Лебовка Н.И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса воды в гетерогенных системах. - К.: Наук. думка, 1988. - 234 с.
4. Сажин Е.С. Комплексный анализ материалов как объектов сушки //Основы техники сушки. - М.: Химия, 1984. - С. 41 - 76.
5. Bloembergen N., Purell E., Round R. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Physical Review. - 1948. - 73, N 3. - P. 679 - 712.
6. Нонин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР - спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, 1967. - 326 с.
7. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Конформационный анализ сахаридов и полисахаридов методом ЯМР //Журн. прикладной спектроскопии. - 1973. - 18, №6. - С.1103 - 1120.

Одержана редколлегією 17.11.01 р.