

УДК 633.6 : 542.936 : 543.3

Снежкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Дмитренко Н.В.

Інститут технічної теплофізики НАН України

## ДИНАМІКА ЗМІНИ СТАНУ ВОДИ В ПАРЕНХІМНИХ ТКАНИНАХ РОСЛИН ПРИ СУШІННІ

У статті наведені результати дослідження стану води в паренхімних тканинах яблука, моркви та картоплі в процесі сушіння. Показано, що питомий вміст зв'язаної води зменшується на протязі всього часу зневоднення. Встановлено, що на динаміку видалення води впливає вуглеводний склад тканин.

В статті приведені результати дослідження стану води в паренхімних тканинах яблука, моркви і картофеля в процесі сушки. Показано, що удельное содержание связанной воды уменьшается на всем протяжении времени обезвоживания. Установлено, что на динамику удаления воды влияет углеводный состав тканей.

Results of research of a state of water in parenchyma tissues of apple, carrot and potato in the course of drying were presented in the article. It is displayed, that specific contents of combined water are diminished on all extent of a time of dehydration. It is positioned, that dynamics of elimination of water is influenced by carbohydrate composition of tissues.

 $m$  – маса; $T$  – температура; $U$  – напруга.**Вступ**

Зростання виробництва сухих харчових концентратів та харчових порошків, викликане розвитком харчової промисловості, потребує підвищення якості продукції та ефективності виробництва шляхом вдосконалення технології сушіння, що не може бути реалізоване без подальшого більш глибокого вивчення внутрішнього масопереносу в об'єктах зневоднення. Уявлення щодо характеру та механізму переносу вологи повинні ґрунтуватись на достовірних даних про поточний стан води в них.

У паренхімних тканинах плодів в залежності від виду, умов вегетації та зберігання міститься від 20 до 95 % води, одна частина якої виступає в ролі розчинника, утворюючи сік, інша – утримується полімерами м'якоті. Перенесення вологи в матеріалах, що піддаються зневодненню, відбувається під дією таких факторів як градієнт вологовмісту (ізотермічна дифузія), градієнт температури (термічна дифузія), градієнт тиску (конвекційна дифузія). Кінетика процесу визначається рухливістю молекул води та енергією їх взаємодії з іншими молекулами матеріалу. Прийнято вважати, що в біологічних об'єктах, в тому числі і рослинних

**Скорочення:**

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія.

тканинах, вода перебуває в двох станах, в одному – вона має властивості, що схожі з властивостями чистої води (вільна або замерзаюча), інший – виникає внаслідок гідратації – енергетично вигідної взаємодії з макромолекулами біополімерів, молекулами та іонами клітинного соку (зв'язана або незамерзаюча) [1].

Протягом тривалого часу вважали, що в перший період процесу сушіння видалається виключно вільна вода, а кількість зв'язаної води при цьому залишається незмінною. Погіршення кінетики сушіння та збільшення енерговитрат пов'язують з початком видалення зв'язаної води. Тобто, інформація про динаміку зміни стану води в рослинних матеріалах при зневодненні є важливою як з наукового, так і практичного погляду.

Результати експериментального визначення кількості незамерзаючої води в цукровому буряку і деяких овочах та фруктах представлені в роботах [2–5]. Динаміку зміни стану води при зневодненні рослинних матеріалів досліджували за допомогою ДСК в роботах [6, 7] та ЯМР-спектороскопії в [8].

Метою даної роботи було подальше розширення видового спектру рослинної сировини в дослідженні стану води методом ДСК та порівняння динаміки його зміни при сушінні.

### Метод та методика досліджень

Визначення вмісту вільної води здійснювали за допомогою диференціального скануючого мікροкалориметра ДСМ-2М з використанням методики, в основу якої покладена властивість зв'язаної води не зазнавати фазового переходу першого роду при охолодженні. Якщо систему, яка одночасно містить вільну і зв'язану воду охолодити, а потім піддати нагріванню в калориметрі, то на ДСК-кривій буде відображатись пік плавлення тільки вільної води [9]. Оскільки плавлення є процесом рівноважним, площа піка, що обмежена кривою ДСК та базовою лінією калориметра, пропорційна теплоті фазового переходу, а, отже, і кількості вільної води. Масу зв'язаної води розраховували після визначення загальної маси води в зразку методом висушування до постійної маси. Відносна похибка виміру площі піка плавлення води становить  $\sim 0,2\%$ , загальна похибка визначення маси вільної та зв'язаної води не перевищує  $2\%$ .

### Результати досліджень та їх обговорення

Для перетворення вільної води в лід зразки охолоджували в калориметрі до  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю  $64\text{ K/хв}$ . Реєстрацію піків плавлення води здійснювали при швидкості сканування  $4\text{ K/хв}$ . Попередні калориметричні дослідження показали, що при нагріванні від  $-150$  до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  на кривих ДСК всіх досліджених паренхімних тканин відсутні фазові переходи першого роду. Тому запис кривих нагрівання здійснювали в інтервалі  $-40\dots 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , де реєстрували плавлення вільної води.

Порівнюючи одержані ДСК-криві бачимо, що при зменшенні вологості тканин потужність теплопоглинання, яка оцінюється амплітудою максимуму піка, спадає, пік плавлення води розширюється та зміщується в область низьких температур. В тканинах яблука при вологості зразків нижче  $75\%$  плавлення ускладнюється, на ДСК-кривих з'являється другий – більш низькотемпературний максимум теплопоглинання, який при подальшому зневодненні матеріалу, в протипагу першому,

помітно зростає та переміщується в область більш низьких температур (рис. 1). В моркві розширення піка плавлення спостерігається з менш вираженою появою другого максимуму (рис. 2). Пік плавлення в зразках картоплі має

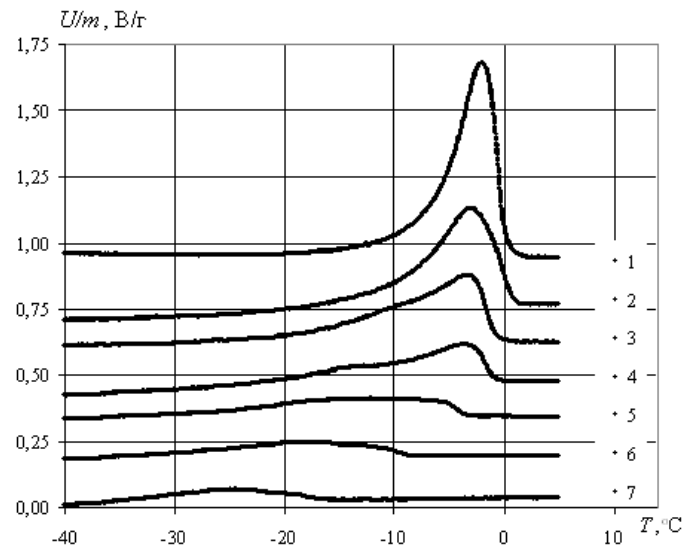


Рис. 1. ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин яблука сорту «Делікатес» з вологістю (%): 1 – 84,26; 2 – 75,22; 3 – 66,78; 4 – 58,54; 5 – 51,86; 6 – 43,82; 7 – 36,37.

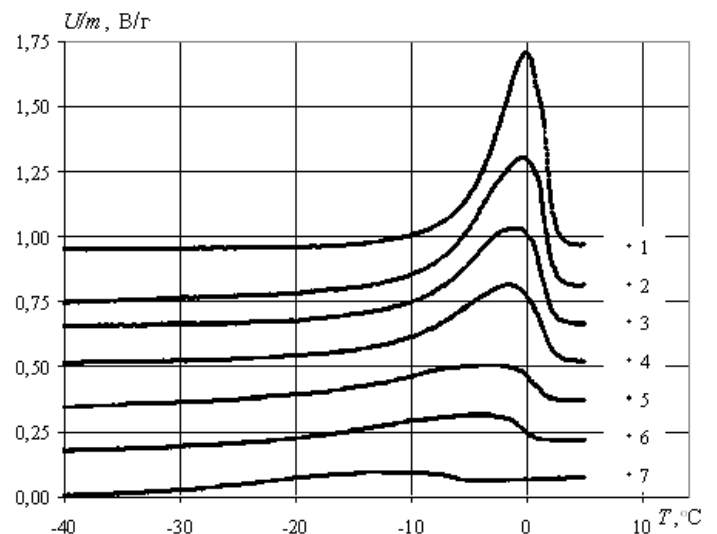
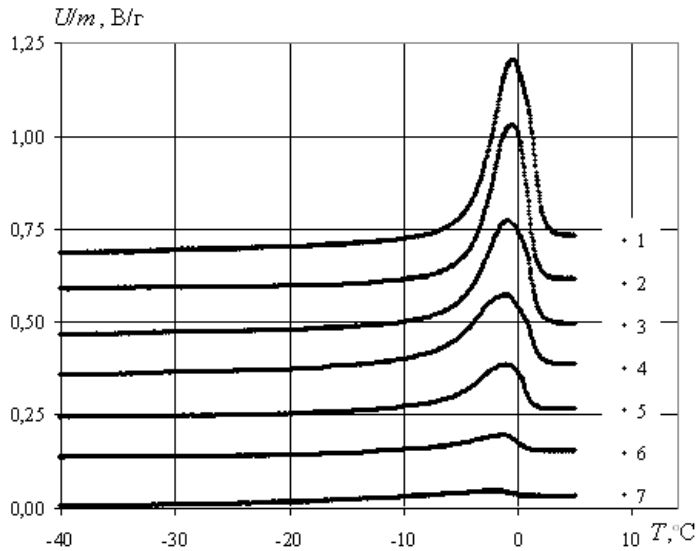


Рис. 2. ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин моркви сорту «Вітамінна» з вологістю (%): 1 – 86,46; 2 – 80,23; 3 – 74,12; 4 – 69,69; 5 – 56,94; 6 – 50,59; 7 – 38,63.

один максимум, який несуттєво зрушується при зміні вологості (рис. 3).



**Рис. 3. ДСК-криві нагрівання зразків паренхімних тканин картоплі сорту «Дніпрянка» з вологістю (%): 1 – 82,91; 2 – 73,00; 3 – 65,92; 4 – 59,32; 5 – 46,00; 6 – 38,03; 7 – 29,59.**

Такий хід ДСК-кривих можна пояснити, проаналізувавши хімічний склад досліджених тканин (табл.). Більша половина сухих речовин паренхімних тканин яблука та моркви представлена розчинними в воді речовинами – цукрозою, глюкозою та фруктозою. В картоплі основною складовою є крохмаль і тільки біля п'яти відсотків сухих речовин належить цукрам.

Згідно термодинамічної рівноваги фаз гомогенних сумішей (розчинів), температура фазового переходу компонента (в даному випадку води), залежить від співвідношення

складових суміші та знижується при зменшенні вмісту цього компонента [12]. Тому в близькій відповідності з криоскопічною константою спостерігається зміщення піка плавлення води в бік низьких температур при збільшенні концентрації розчинених речовин в рідкій фазі паренхімних тканин в результаті зневоднення.

Поява другого максимуму на кривих плавлення води в паренхімних тканинах з високим вмістом цукрів (з вологістю нижче 75 %) пов'язана з перерозподілом води, що входить до складу клітинного соку та води позаклітинного розчину, в процесі сушіння. При охолодженні зразків кристалізація води починається в середовищі з меншою концентрацією (позаклітинний розчин) і завершується кристалізацією води клітинного соку. Висока швидкість охолодження призводить до різкого зростання в'язкості розчинів, що обумовлює спонтанну генерацію мікрокристалів води, зменшує швидкість їх подальшого росту та практично унеможливує кристалізацію цукристих речовин. Плавлення кристалів води відбувається в зворотному напрямку, так в нативних тканинах (рис.1, крива 1) плавлення розпочинається в сконцентрованому за рахунок кристалізації води внутрішньоклітинному соку при  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  і закінчується в позаклітинному розчині біля  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Причому температура початку і кінця плавлення залежить від концентрації розчину. Зміщення піка плавлення в бік низьких температур в результаті зростання ступеня зневоднення матеріалу найкраще відслідковується по переміщенню його максимуму (рис. 1, 2 та 3). Дослідження показали, що по величині зміщення максимуму піка плавлення можна судити про загальний вміст розчинених речо-

Табл. Усереднений хімічний склад продуктів [10, 11]

Продукт	Вода, %	Вміст у 100 грамах сухих речовин, г				
		Моно- та дисахариди	Крохмаль	Геміцелюлози	Пектин	Білки
Яблуко	87,0	69,23	6,15	3,08	0,77	3,08
Морква	88,0	58,30	1,67	2,50	5,00	10,83
Картопля	76,0	5,42	62,5	1,25	2,08	8,33

вин в рослинному матеріалі, а для конкретного матеріалу – про його вологовміст.

Згідно з існуючими уявленнями при зневодненні колоїдних капілярно-пористих матеріалів в першу чергу видаляється вільна вода, що має найменшу енергію зв'язку і в останню – вода, зв'язана з сухими речовинами (в тому числі гідратна вода розчинених речовин). Проте від умов і кінетики видалення води залежить градієнт вологовмісту в матеріалі як на мікро-, так і на макрорівні. В процесі сушіння рослинних тканин при температурі матеріалу, що не перевищує температуру термічної деструкції білкової оболонки клітин, спочатку видаляється вода позаклітинного розчину. Концентрація його поступово зростає і після перевищення концентрації клітинного соку за рахунок осмотичного переносу вологи починає підвищуватися концентрація клітинного соку. Таким чином при зневодненні відбувається перерозподіл вільної води в структурі тканин, що віддзеркалюється на ДСК-кривих появою другого максимуму на піку плавлення та переміщення температурного інтервалу плавлення в бік низьких температур. Сукупність кривих ДСК зразків картоплі свідчить про малий вміст в ній розчинних вуглеводів – спостерігається незначне зміщення піка плавлення при зміні вологості матеріалу.

Зміну фракційного складу води в паренхімних тканинах в процесі зневоднення представлено на рис. 4. Видно, що в межах дослідженої вологості тканин зменшення загального вологовмісту супроводжується зниженням вмісту вільної води при одночасному зростанні вмісту зв'язаної води, причому залежності мають характер близький лінійному.

Незважаючи на перерозподіл фракційного складу води в процесі зневоднення на користь зв'язаної, питомий вміст її (зв'язаний вологовміст) на протязі видалення всієї вільної води знижується за експоненціальним законом (рис. 5). Характер експоненціальних кривих залежить від хімічного складу плодів і близький до характеру кривих гідратації наявних в них розчинних вуглеводів [5, 13–15]. Аналогічні

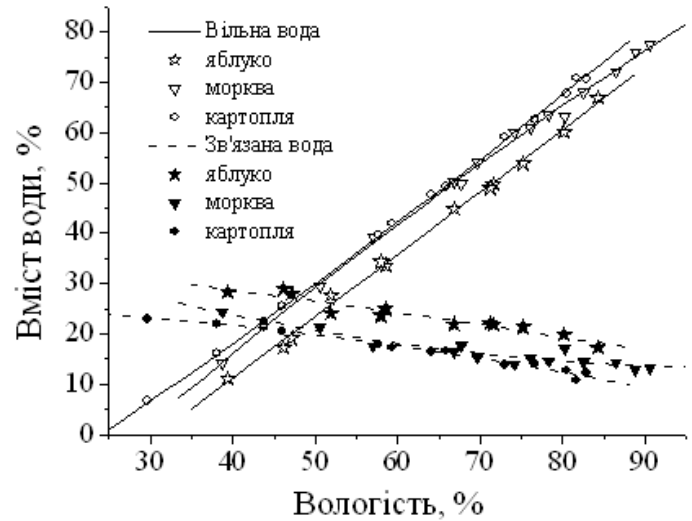


Рис. 4. Залежність фракційного складу води в паренхімних тканинах яблука, моркви та картоплі від вологості.

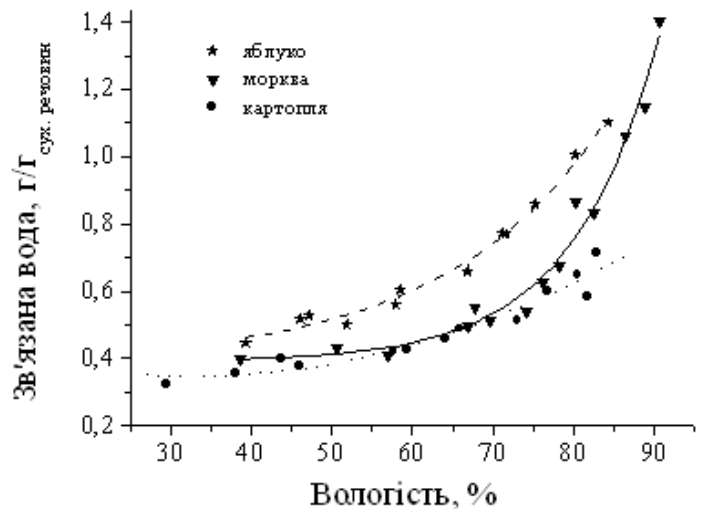


Рис. 5. Зміна питомого вмісту зв'язаної води в паренхімних тканинах яблука, моркви та картоплі при зневодненні.

залежності були отримані нами при дослідженні стану води в паренхімних тканинах столового буряку та гарбуза [16].

Різкий спад зв'язаного вологовмісту паренхімних тканин яблука, моркви, столового буряку та гарбуза спостерігається в перший період зневоднення, коли внаслідок концентрування клітинного соку різко зменшується ступінь гідратації розчинних вуглеводів [13–15]. В цей же період найбільш інтенсивно відбуваються

процеси збігання тканин, розвивається структурна деградація біополімерів, змінюється кількість активних центрів (заряджених і полярних груп). Зв'язаний вологовміст паренхімних тканин картоплі менше залежить від ступеню зневоднення завдяки крохмалю, у якого водотримуюча властивість практично не залежить від вологості [17], та незначному вмісту в них розчинних вуглеводів.

### Висновки

Результати, одержані в даній роботі і отримані раніше [6, 7], дають підстави стверджувати що, під час зневоднення рослинних тканин одночасно зі зменшенням загального вологовмісту, зменшується і зв'язаний вологовміст (питомий вміст зв'язаної води). При цьому на хід процесу зневоднення паренхімних тканин безпосередньо впливає їх вуглеводний склад.

Зменшення питомого вмісту зв'язаної води в паренхімних тканинах з високим вмістом розчинних вуглеводів в основному пов'язано зі зниженням ступеню гідратації цукрів, внаслідок концентрування клітинного соку. В тканинах з незначним вмістом цукрів зниження зв'язаного вологовмісту обумовлено складом та поведінкою біополімерів, структура та кількість активних центрів яких в процесі зневоднення та термічної дії може суттєво змінюватись.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Д. Симатос., М. Фоур., И. Бонжур, М. Коуч. Применение дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при изучении воды в пищевых продуктах / Вода в пищевых продуктах. Под ред. Р.Б. Докуорта. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 156-170.
2. Давыдова Е.О. Воздействие низких температур на состояние свекловичной ткани и её основных компонентов при хранении сахарной свеклы: Дис. ...канд. техн. наук: 05.18.05. – Киев, 1992. – 172 с.
3. M. Sci., A. Figueiredo, A. Correa, A. Serena. Apparent heat capacities, initial melting points and heats of melting of frozen fruits measured by differential scanning calorimetry // Rev. Esp. cienc. y tecnol. alim. – 1994. – V. 34, N 2, – P. 202-209.
4. Танчев Ст., Раев Н., Костов А. Съдържанието на свързана вода в някои хранителни продукти и някои техни съставки // Висш. инст. хранит. и вкус. пром. (Пловдив). – 1993. – Т. 41, № 1. – С. 319-325.
5. Михайлик В.А. Калориметрические исследования сахаров и сахаросодержащих материалов // Промышленная теплотехника. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 25-31.
6. Михайлик В.А., Давыдова Е.О. Исследование состояния воды в сахаросодержащем растительном сырье при его обезвоживании // Промышленная теплотехника. – 2000. – Т. 22, №5-6. – С. 50-54
7. Михайлик В.А., Дмитренко Н.В., Михайлик Т.А. Об изменении состояния воды в растительном сырье в результате предварительного термического воздействия и в процессе сушки / Современные энергосберегающие тепловые технологии (Сушка и тепловые процессы). СЭТТ-2005: Труды II Международной научно-практической конференции, Москва, 11-14 октября, 2005 г. – В 2 т. – М.: Издательство ВИМ, 2005. – Т. 2. – С. 270-273.
8. Гришин М.А., Погужих Е.И., Потанов В.А. Эффект динамического структурирования влаги в процессе сушки // Промышленная теплотехника. – 2001. – Т. 23, №. 4-5. – С. 100-105.
9. Деодар С., Лунер Ф. Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии / Вода в полимерах. Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – С. 273-287.
10. Химический состав пищевых продуктов. Кн.1: Справочные таблицы содержания основных пищевых веществ и энергетической ценности пищевых продуктов / Под ред. проф., д-ра техн. наук И.М. Скурихина и проф., д-ра мед. наук М.Н. Волгарева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ВО «Агропромиздат», 1987. – 224 с.
11. Химический состав пищевых продуктов. Кн. 2: Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и угле-

водов / Под ред. проф., д-ра техн. наук И.М. Скурихина и проф., д-ра мед. наук М.Н. Волгарева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ВО «Агропромиздат», 1987. – 360 с.

12. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Г., Киселев А.В. Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии. Под общей редакцией чл.-корр. АН СССР проф. Я.И. Герасимова. Том I. – М.: Госхимиздат, 1963. – 624 с.

13. Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В. Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии // Термодинамика органических соединений. – Горький, 1989. – С. 76–80.

14. Михайлик В.А., Давыдова О.О., Манк В.В. Дослідження гідратації D-глюкози та D-фруктози / Проблеми та перспективи створення і впровадження нових ресурсо- та енергоощадних технологій, обладнання в галузях харчової і переробної промисловості: Матеріали Шостої міжнародної науково-

технічної конференції, Київ, 19–21 жовтня 1999 р. – У 3 ч. – К.: УДУХТ, 2000. – Ч.1. – С. 106.

15. Михайлик В.А. Применение термических методов исследования в решении научных и производственных задач энергоэффективности. Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2007. – Вип. 31, – Т.1. – С. 170-177.

16. Михайлик В.А., Дмитренко Н.В., Михайлик Т.А. Влияние термического воздействия на состояние воды в растительных тканях // Пром. теплотехника. – 2007. – Т. 29, №. 7. – С. 212-217.

17. Грабовская Е.В., Михайлик В.А. Исследование влияния гидратации на структурообразующие свойства крахмала и его производных. Материалы конференции. Сахар-2008. Совершенствование технологий переработки сырья для сахарной промышленности, освоение новых видов оборудования и компьютеризации производства, повышения качества. Часть 2. Москва. – 2008. – С. 70-75.

Получено 13.01.2011 р.