

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ

Методом ДСК досліджено зміну вмісту вільної та зв'язаної води в рослинних тканинах при гідротермічному нагріванні та сушці.

Методом ДСК исследовано изменение содержания свободной и связанной воды в растительных тканях при гидро-термическом нагреве и сушке.

Method DSC investigates change of the free and bound water content in vegetative tissues under hydrothermal heating and drying.

$Q$  – теплота плавления;

$U$  – влагосодержание;

$u$  – удельное содержание связанной воды;

$W$  – влажность;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия.

**Индексы:**

св – сухие вещества.

### **Введение**

В технологических целях плоды и овощи подвергают термической обработке. Повышение температуры вызывает изменения в растительных тканях, причем началу деструктивных процессов соответствует температура, характерная для каждого вида сырья. Степень деструкции обычно определяют, контролируя изменение физико-химических свойств материала, таких как электропроводность, вязкость, плотность, дисперсность и др. [1]. До настоящего времени нет универсального критерия, позволяющего контролировать глубину последствий термического воздействия. В то же время информация о состоянии воды в растительных тканях может рассматриваться, как наиболее объективная характеристика изменений в материале, так как при деструкции тканей изменяется их водоудерживающая способность [2].

Состояние воды в растительных тканях характеризуется определенной структурой. Извлечение воды сопряжено с разрушением структуры тканей, преодолением межмолекулярных сил и разрывом водородных связей. Сопротивление всех этих факторов определяется величиной водоудерживающих сил. Степень упорядоченности структуры воды влияет на величину этого сопро-

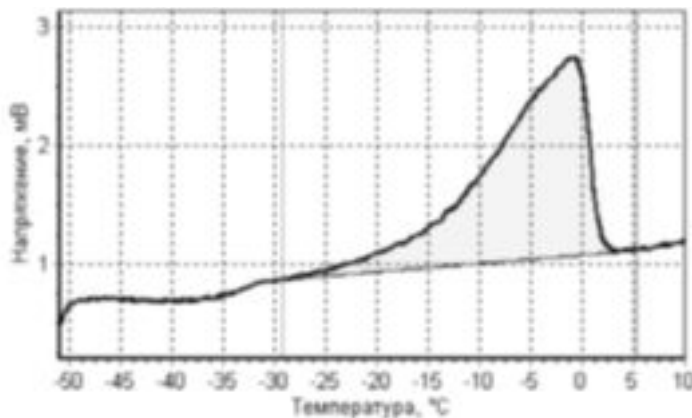
тивления, на выход воды из клеток при воздействии, превышающем водоудерживающую силу. Водоудерживающая способность растительных клеток зависит от общего физиологического состояния растения.

У биологических объектов многие исследователи условно выделяют, как минимум, два различных состояния воды [3]. Одно сходно с состоянием объемной воды (свободная или замерзающая), другое возникает в результате выгодных энергетических взаимодействий с макромолекулами биополимеров, молекулами и ионами клеточного сока (связанная или незамерзающая вода).

Значительный интерес представляет информация об изменении состояния воды в растительных тканях под влиянием термического воздействия и в процессе сушки.

### **Методика и объекты исследований**

Фрагменты паренхимных тканей столовой свеклы и тыквы были подвергнуты термообработке в воде при 80 °С в течение 7 мин и последующей конвективной сушке при 40 °С. Для исследования отбирались образцы тканей до и после термической обработки, а также в процессе обезвоживания.



**Рис. 1. ДСК-кривая нагрева паренхимных тканей столовой свеклы с влажностью 58,61 %. Масса образца – 16,38 мг.**

Содержание свободной и связанной воды определяли с помощью низкотемпературной ДСК, которая благодаря своей информативности, часто применяется при исследовании состояния воды в различных системах [4-6]. Метод ДСК в определении состояния воды базируется на различии свойств свободной и связанной воды. При этом связанная вода отождествляется с незамерзающей водой. Вода в связанном состоянии не претерпевает фазовый переход первого рода при охлаждении ниже 0 °С [7]. Лишь свободная вода кристаллизуется при охлаждении или нагревании в области отрицательных температур. Если систему, содержащую свободную и связанную воду, подвергнуть в калориметре глубокому охлаждению и последующему нагреванию, то на кривых ДСК будут регистрироваться пики тепловыделения и теплопоглощения, соответствующие кристаллизации и плавлению только свободной воды. Так как плавление воды относится к равновесным фазовым переходам, определение теплоты перехода не вызывает особых сложностей.

Методика измерения теплоты низкотемпературных фазовых переходов во влагосодержащих материалах с помощью ДСК подробно изложена в [2, 8, 9]. Образец растительных тканей герметически закрывали в специальный контейнер и размещали в измерительный блок калориметра ДСМ-2М, где охлаждали до 150 °С со скоростью 64 К/мин. После достижения температурного равновесия в калориметрической ячейке, характеризующегося стабильностью изотермы, образец нагревали со ско-

ростью 4К/мин., регистрируя изменения тепловой мощности в виде ДСК-кривой (рис.1).

Площадь, ограниченная пиком плавления и базовой линией калориметра эквивалентна теплоте фазового перехода [10]. Измерение площадей осуществляли методом трапеций с помощью прикладной компьютерной программы с точностью не хуже 0,1 %. Теплоту плавления определяли на основании данных градуировки калориметра по эталонному веществу, в качестве которого использовали дистиллированную воду двойной перегонки. Погрешность измерения теплоты фазового перехода не превышала 1,0 %.

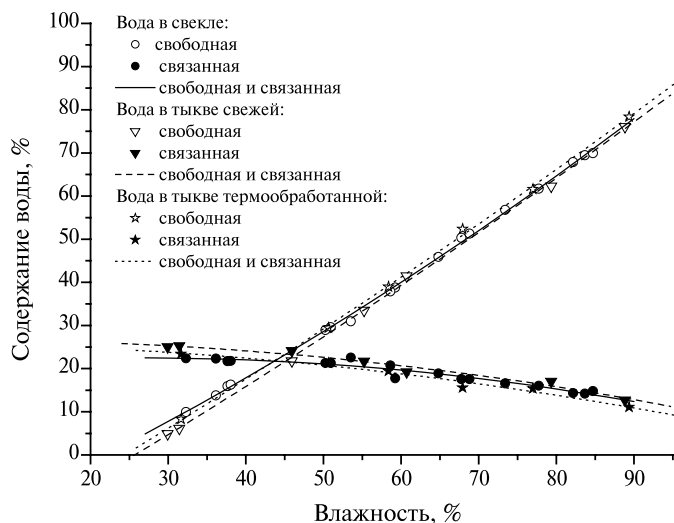
Определив теплоту фазового перехода и зная энтальпию плавления, рассчитывали количество свободной воды. Количество незамерзающей (связанной) воды вычисляли как разницу между общим содержанием воды и замерзающей её частью. Содержание воды в образце определяли после калориметрических измерений методом высушивания до постоянной массы при 104 – 105 °С.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

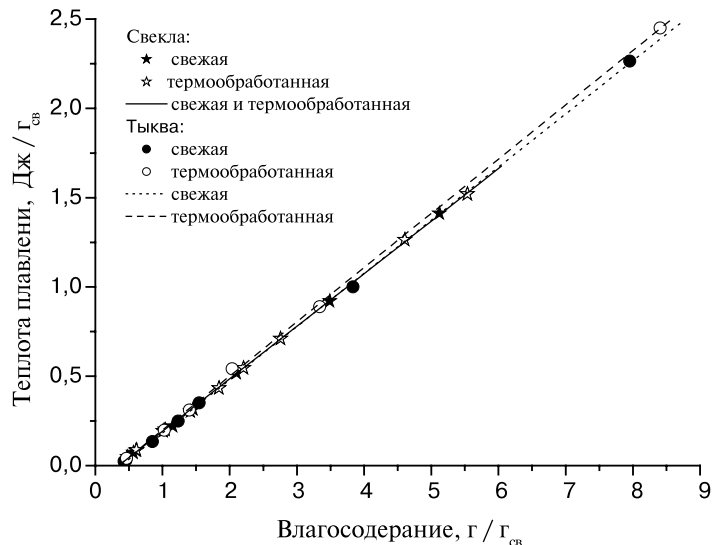
На рис.1 изображена типичная ДСК-кривая плавления воды в растительных тканях. Эндотермический пик плавления свободной воды охлажденного образца регистрируется в достаточно широком интервале температур. С уменьшением влагосодержания материала, что наблюдается при сушке, максимум пика плавления смещается в область более низких температур.

Изменение содержания свободной и связанной воды в процессе обезвоживания термически обработанных и не подвергнутых термообработке паренхимных тканей представлено на рис. 2.

Видно, что примененная термическая обработка не вызвала заметных изменений в состоянии воды в тканях свеклы. Все экспериментальные точки содержания и свободной и связанной воды в свежем и термообработанном материале укладываются на общие кривые. В то же время, в тканях тыквы после термообработки отмечено уменьшение содержания связанной воды. Причем разница в содержании свободной и связанной воды в свежих и термообработанных тканях тыквы сохраняется на всем протяжении сушки.



**Рис. 2. Изменение содержания свободной и связанной воды в свежих и термообработанных тканях столовой свеклы и тыквы при сушке.**



**Рис. 3. Зависимость теплоты плавления свободной воды в свежих и термообработанных тканях столовой свеклы и тыквы от влагосодержания.**

Содержание связанной воды при сушке возрастает во всех исследованных образцах.

Присутствие фракций свободной и связанной воды в растительном материале при сушке наблюдается до граничного влагосодержания, после достижения которого вся оставшаяся в тканях вода находится в связанном состоянии. Граничное влагосодержание может быть определено по данным калориметрических измерений путем графической или аналитической экстраполяции до пересечения с осью абсцисс прямой зависимости отношения теплоты плавления свободной воды к массе сухих веществ от влагосодержания материала (рис. 3).

Ниже приведены уравнения, с помощью которых рассчитаны граничные влагосодержания, представленные в табл. 1:

Свекла столовая: – свежая

$$Q = -0,102 + 0,2942 U, \quad (1)$$

- термообработанная

$$Q = -0,102 + 0,2940 U, \quad (2)$$

Тыква: – свежая

$$Q = -0,113 + 0,2976 U, \quad (3)$$

- термообработанная

$$Q = -0,105 + 0,3035 U. \quad (4)$$

Для сравнения в табл. 1 приведено граничное влагосодержание свежей и лежалой сахарной свеклы, хранившейся в течение 8 месяцев, а также картофеля. Граничное влагосодержание количественно характеризует водоудерживающую способность растительных тканей и является отражением их физиологического состояния.

Анализ изменения фракционного состава воды при сушке показывает, что одновременно со снижением содержания свободной воды уменьшается удельное содержание связанной воды (связанное влагосодержание) – отношение связанной воды к сухим веществам материала (рис.4). Изменение удельного содержания связанной воды в свежих и подвергнутых термообработке тканях столовой свеклы при сушке может быть представлено общим уравнением:

$$u = 0,306 + 9,3 \cdot 10^{-3} e^{(W/20,3)}. \quad (5)$$

Удельное содержание связанной воды в тканях тыквы после гидротермической обработки уменьшилось на 8,8 %, изменилось и граничное влагосодержание материала (рис. 3, табл. 1.). Зависимости удельного содержания связанной воды в свежих (6) и термообработанных (7) тканях тыквы от влажности материала представлены аппроксимирующими уравнениями:

Табл. 1.

Название продукта	Граничное влагосодержание, $\Gamma / \Gamma_{\text{св}}$	Влажность, %
Столовая свекла:		
- свежая	0,35	25,9
- термообработанная	0,35	25,9
Тыква:		
- свежая	0,38	27,5
- термообработанная	0,35	25,9
Сахарная свекла [13]:		
- свежая	0,37	27,0
- лежалая	0,35	25,9
Картофель [13]	0,35	25,9

$$u = 0,335 + 7,2 \cdot 10^{-3} e^{(W/18,8)}, \quad (6)$$

$$u = 0,347 + 2,3 \cdot 10^{-3} e^{(W/15,6)}. \quad (7)$$

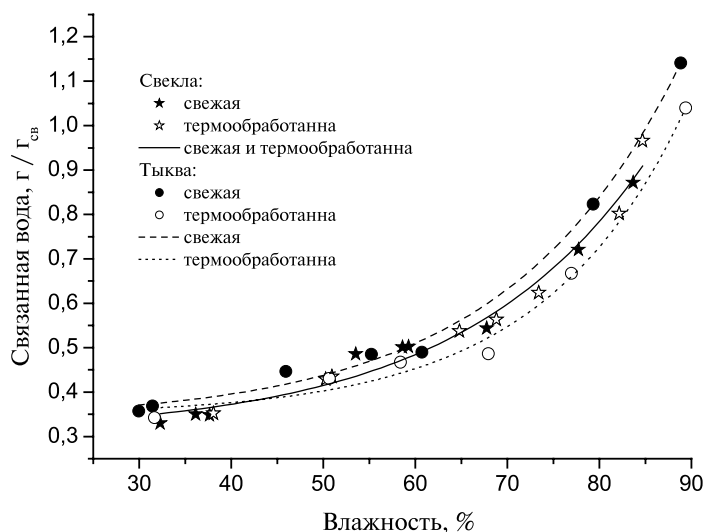
Характер зависимостей дает основание предположить, что при обезвоживании из-за изменения межмолекулярных взаимодействий, часть связанной воды переходит в свободную, которая затем удаляется, причем скорость последнего процесса преобладает. В пользу данного предположения свидетельствует рост доли связанной воды при уменьшении влажности (рис. 2).

Чтобы определить причину различной реакции паренхимных тканей столовой свеклы и тыквы на равное термическое воздействие следует сопоставить их химический состав [11, 12]. Из данных, представленных в табл. 2, видно, что количественные показатели химического состава столовой свеклы и тыквы отличаются. Отличительной особенностью тыквы является высокое содержание полисахаридов – 58,9 %, против 23,6 % у свеклы. Особенно богата тыква пектиновыми веществами, их содержание в 2,7 раза выше, чем у свеклы. Однако растворимых углеводов в виде моно- и дисахаридов в столовой свекле больше в 1,9 раза.

В работах [2, 14] было показано, что определяющий вклад в водоудерживание паренхимных тканей сахарной свеклы, где содержание растворимых углеводов в сухом веществе колеблется около 70 %, принадлежит сахарозе, а характер изменения удельного содержания связанной воды в процессе обезвоживания подобен изменению степени гидратации сахарозы [8, 15]. Гидратационная способность глюкозы и фруктозы, в расчете на молекулярную массу, почти в два раза выше, чем сахарозы [16]. Учитывая достаточно высокое содержание моно- и дисахаридов в столовой свекле, а также то, что глюкозы и фруктозы в ее соке значительно больше, чем в соке сахарной свеклы, можно предположить, что растворимые углеводы столовой свеклы формируют значительную часть связанной воды. Повышение температуры растительных тканей во время гидротермической обработки до 80 °С не могло вызвать каких-либо изменений в составе и структуре рас-

Табл. 2.

Название продукта	Влажность, %	Содержание в 100 г сухих веществ, %					
		Моно- и дисахариды	Пектиновые вещества	Гемицеллюлозы	Целлюлоза	Крахмал	Белки
Столовая свекла	86,5	63,1	10,8	6,1	6,7	–	8,4
Тыква	90,3	33,6	28,9	8,8	14,8	6,4	6,7



**Рис. 4. Зависимость удельного содержания связанной воды от влажности в свежих и термообработанных тканях столовой свеклы и тыквы.**

творимых углеводов в связи с краткосрочностью термического воздействия и термоустойчивостью их растворов при этой температуре.

Еще одним компонентом, обладающим хорошей гидратационной способностью, являются пектиновые вещества [17]. Не малую роль в вододерживании играют и белки, обладающие разветвленной сетью гидрофильных центров. Пектиновые вещества свеклы подвергаются гидролизу при температуре превышающей 80 °С и лишь белки, образующие протоплазму клеточных стенок, денатурируют в этом интервале температур [18]. Однако информация об изменении гидрофильности белков свеклы в результате термического воздействия в литературе отсутствует.

Как видим, уровень и время термического воздействия были недостаточны для того, чтобы необратимо изменить сложившиеся связи воды с активными центрами биополимеров столовой свеклы и гидратные оболочки растворимых углеводов.

Как следует из анализа химического состава, основной вклад в формирование вододерживающей способности паренхимных тканей тыквы, принадлежит полисахаридам. Гидротермическая обработка тканей тыквы вызвала снижение удельного содержания связанной воды. Вероятно, биополимеры тыквы имеют более слабые внутри- и межмолекулярные связи, по сравне-

нию с биополимерами столовой свеклы, и поэтому в условиях примененной гидротермической обработки претерпевают изменения.

## Заключение

Проведенные исследования состояния воды в растительных тканях до и после гидротермической обработки, а также в процессе сушки показали, что повышение температуры выше определенного уровня или уменьшение общего влагосодержания в процессе обезвоживания вызывает перераспределение соотношения свободной и связанной воды.

Изменение удельного содержания связанной воды, наблюдающееся при гидротермической обработке, является следствием структурных превращений биополимеров и изменения межмолекулярных взаимодействий в материале. Повышение температуры, происходящее при термообработке, вызывает деструкцию биополимеров, изменение количества гидрофильных активных центров и, как результат, уменьшение вододерживающей способности материала.

В связи с отличием химического состава, структуры и физико-химических свойств биополимеров разных овощей и фруктов одинаковая термообработка оказывает различное влияние на состояние воды в их тканях. Поэтому технологические режимы предварительной термической обработки должны подбираться индивидуально для каждого вида растительного сырья с учетом его физиологического состояния.

При обезвоживании растительных тканей фракционный состав воды перераспределяется и смещается в сторону связанной воды. Однако удельное содержание связанной воды на всем протяжении сушки снижается. Уменьшение вододерживающей способности растительных тканей наступает в результате изменения количества и качества водородных связей, что является следствием изменения структуры биополимеров и концентрирования клеточного сока.

Полученные результаты дают основание рассматривать информацию о состоянии воды в растительных тканях как характеристику глубины деструктивных изменений в материале, наблюдающихся при термической обработке и сушке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Lebovka N.I., Bazhal M.I., Vorobiev E.* Estimation of characteristic damage time of food materials in pulsed-electric fields // *Journal of Food Engineering*. – 2002. – N54. – P. 337–346.
2. *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.
3. *Симатос Д., Фоур М., Бонжур И., Коуч И.* Применение дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при изучении воды в пищевых продуктах // *Вода в пищевых продуктах*. Под ред. Р.Б. Дакуорта. – М.: Пищевая промышленность, 1980. – С. 156–170.
4. *Франкс Ф.* Вода, лед и растворы простых молекул // *Вода в пищевых продуктах*. Под ред. Р.Б. Дакуорта. М.: Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.
5. *Деодар С., Лунср Ф.* Измерение содержания связанной (незамерзающей) воды методом дифференциальной сканирующей калориметрии // *Вода в полимерах*. Под ред. С. Роуланда. – М.: Мир, 1984. – С. 273–287.
6. *Дербишир В.* Динамика воды в гетерогенных системах; Особенности при температурах ниже 0 °С // *Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С*. Под ред. Ф.Франкса. К.: Наукова думка, 1985. – 277–361 с.
7. *Франкс Ф.* Свойства водных растворов при температурах ниже 0 °С // *Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С*. Под ред. Ф.Франкса. – К.: Наукова думка, 1985. – 176–276 с.
8. *Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В.* Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии // *Термодинамика органических соединений*. – Горький, 1989. – С. 76–80.
9. *Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В.* О ложных тепловых эффектах в сканирующей калориметрии влагосодержащих объектов // *Криобиология*. – 1990. – №1. – С. 17–20.
10. *Топор Н.Д., Огородникова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
11. *Консервы и концентраты для детского питания* / Е.Т. Дмитриева, Г.М. Евстигнеев, З.А. Марх и др.; под ред. А.Н. Самсоновой. – М.: Агропромиздат, 1985. – 246 с.
12. *Флауменбаум Б.Л., Безусов А.Т., Сторожук В.М., Фомич Г.П.* Фізико-хімічні і біологічні основи консервного виробництва. – Одеса: Друк, 2006. – 400 с.
13. *Давыдова Е.О.* Воздействие низких температур на состояние свекловичной ткани и ее основных компонентов при хранении сахарной свеклы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.18.05. – Киев, 1992. – 172 с.
14. *Михайлик В.А.* Калориметрические исследования сахаров и сахаросодержащих материалов // *Промышленная теплотехника*. – 1998. – Т.20, – №1. – С.25–31.
15. *Михайлик В.А.* Экспериментальное исследование гидратации сахарозы // *Одеська національна академія харчових технологій. Наукові праці*. – 2006. – Випуск 28. – Т. 2. – С. 370–373.
16. *Михайлик В.А., Давыдова Е.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, 19-21 жовтня 1999р. – У 3 ч. – К.: УДУХТ, 2000. – Ч.1. – С. 106.
17. *Хелемский М.З.* Технологические качества сахарной свеклы. – М.: Пищевая промышленность, 1967. – 283 с.
18. *Силин П.М.* Технология сахара. – М.: Пищевая промышленность, 1967. – 625 с.