

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТЕКЛОВАНИЕ В ФРУКТОВЫХ НАЧИНКАХ

**А. В. Зинченко, доктор биологических наук;  
Д. Н. Одарченко, кандидат технических наук;  
А. Н. Одарченко, кандидат технических наук;  
А. В. Евтушенко**

Замораживание пищевых продуктов базируется на физических принципах отделения чистой воды от раствора при формировании кристаллов льда. Рост кристаллов льда в водных растворах происходит таким образом, что в них не включается растворенное вещество. В итоге замороженные продукты содержат незамороженную фазу (НЗФ), которая имеет очень низкую точку замерзания из-за процессов замораживания-концентрирования, происходящих в результате удаления воды из раствора и формирования кристаллов льда. Соотношение между количеством льда и НЗФ зависит от скорости охлаждения водной системы [1, 2].

Вымораживание части воды, из которой формируются кристаллы льда, приводит к возрастанию концентрации растворенных веществ – органических водорастворимых компонентов пищевого продукта, белков, ферментов, солей. Таким образом, создаются условия для ускоренного протекания химических реакций в результате концентрирования компонентов пищевого продукта, между которыми могут протекать химические и биохимические реакции. Среди таких реакций прежде всего следует отметить окисление и ферментативные реакции, которые ведут к порче продукта при длительном хранении. Понижая температуру хранения, можно перевести незамороженные жидкие фракции в стеклообразное состояние при температуре стеклования  $T_g$ . Одной из характеристик данного процесса является колоссальное возрастание вязкости, составляющее до 11 порядков величины по сравнению с вязкостью жидкости. Например, вязкость водных растворов белков и других

компонентов жидкой фракции пищевого продукта при комнатной температуре составляет примерно 10 Пз, тогда как вязкость незамороженной фракции жидкости в стеклообразном состоянии ниже температуры  $T_g$  составляет примерно 10 Пз, что соответствует значению этой величины для твердого тела. Следовательно, в результате сильного снижения молекулярной подвижности в стекле на многие порядки затормаживаются скорости протекания химических и биохимических процессов. В итоге хранение пищевых продуктов при температурах ниже температуры стеклования жидкой фазы  $T_g$  оказывается существенно более эффективным, чем в условиях, когда в замороженном продукте присутствует незамороженная жидкая фаза. Значение температуры стеклования жидкой фазы  $T_g$  отличается для различных пищевых продуктов и в каждом конкретном случае должно определяться экспериментально.

Однако стеклообразное состояние вещества является метастабильным; при достаточно длительной выдержке застеклованное вещество должно перейти в устойчивую кристаллическую форму. С точки зрения сохранения пищевых качеств замороженного продукта, массивная кристаллизация льда представляет собой нежелательное явление. Растущие кристаллы льда вызывают отделение воды от исходно однородного материала, приводя к утрате его однородности и к потере товарного вида и вкусовых качеств. Следовательно, устойчивость стеклообразного состояния жидкой фракции замороженного пищевого продукта представляет собой один из показателей, определяю-

щих сохранность товароведного качества продукта в процессе его длительного хранения в замороженном состоянии. Устойчивость (или стабильность) стеклообразного состояния связана с температурой стеклования. Считается, что повышение температуры стеклования вещества способствует более высокой стабильности его стеклообразного состояния. Различные гелеобразующие добавки в составе замороженных пищевых продуктов влияют на стеклование жидкой фракции и на кристаллизацию льда в замороженном продукте.

Целью настоящей работы явилось исследование стеклования жидкой фракции и кристаллизации льда в замороженных фруктовых смесях из яблок, абрикосов и слив и влияния на эти процессы добавок пектина и сахара.

Фруктовые смеси готовили из яблок, абрикосов и слив с добавлением яблочного пектина и сахара в различных соотношениях. Использовали коммерческий пектин, как гелеобразующую добавку. Способ получения фруктовых смесей и начинок включает в себя следующие процедуры: подготовку фруктового сырья (мытьё, очистка от семечковой камеры и косточек, измельчение); приготовление из него фруктового пюре путем протирания фруктов на протирочных машинах; смешивание сахара и стабилизатора, введение их в композиционную фруктовую смесь, гомогенизирование, подогрев смеси на водяной бане до температуры в продукте 80–85 °С, выдерживание в течение 3–5 минут при постоянном перемешивании, охлаждение. Для данного исследования были выбраны следующие композиционные смеси:

а – яблоко: абрикос (2:1);

б – яблоко: абрикос (2:1) с добавкой 0,5 % пектина и 5 % сахара;

в – абрикос: слива (2:1);

г – абрикос: слива (2:1) с добавкой 2 % пектина и 10 % сахара;

д – яблоко: абрикос: слива (2:2:1);

е – яблоко: абрикос: слива (2:2:1) с добавкой 0,7 % пектина и 8 % сахара.

Исследования фазовых переходов и стеклования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре, разработанном и изготовленном в ИПКиК НАН Украины [3, 4]. Данный прибор, согласно классификации

Уэндланта [5], можно отнести к приборам типа «ДСК» (ДТА). Образцы фруктовых смесей массой около 1000 мг помещали в тонкостенный стакан из нержавеющей стали с толщиной стенок 0,1 мм и закрывали крышкой. Охлаждение образцов проводили путем погружения в жидкий азот со средней скоростью охлаждения 3,3 К/с. Температуры стеклования и фазовых переходов определяли на основании термограмм, то есть зависимостей теплоты поглощения исследуемых материалов от температуры, полученных при нагреве со скоростью 8,3–10 К/с в диапазоне температур 123–283 К. Интерпретацию термограмм проводили, как описано в работах [3, 4].

На рис. 1–5 приведены термограммы фруктовых смесей зарегистрированных при нагреве. На термограммах регистрируется следующие особенности:

1 – скачок теплоты поглощения, соответствующий переходу из твердоаморфного состояния образца в состояние переохлажденной жидкости;

2 – при дальнейшем нагреве регистрируется размывтый экзотермический процесс, отображающий завершение кристаллизации льда из переохлажденного состояния;

3 – интенсивный эндотермический пик 3 соответствует плавлению кристаллов льда в фруктовых смесях.

Ниже температуры стеклования  $T_E$  образцы находятся в гетерогенном состоянии, и представляют собой смесь кристаллов льда, образовавшихся при охлаждении, и твердоаморфных стеклообразных включений. При нагреве застеклованного материала развивается процесс перехода вещества в состояние переохлажденной жидкости, протекающий в некотором диапазоне температур. На термограммах этот переход регистрируется по характерному скачку теплоты поглощения 1 (см. рис. 1–5). Значение температуры стеклования  $T_E$  определяется по точке перегиба в области скачка температуры 1. Как видно из представленных рисунков, для всех образцов фруктовых смесей, не содержащих пектин, высота скачка теплоты поглощения, соответствующего стеклованию, меньше чем в присутствии пектина.

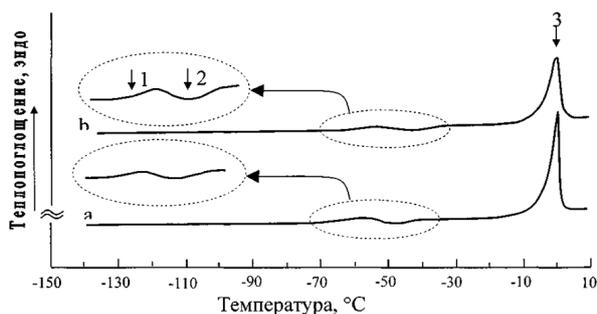


Рис. 1. ДСК-термограми фруктових смесей:  
а – яблуко: абрикос (2:1);  
б – яблуко: абрикос (2:1) с добавкой 0,5 %  
пектина и 5 % сахара

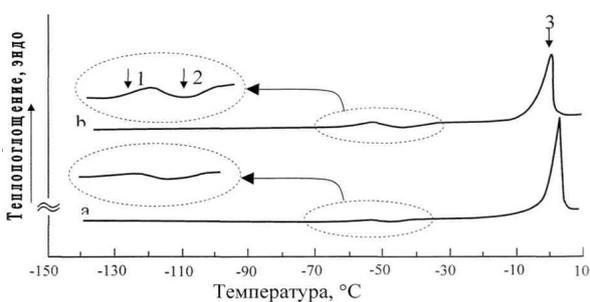


Рис. 2. ДСК-термограми фруктових смесей:  
а – абрикос: слива (2:1); б – абрикос: слива (2:1)  
с добавкой 2 % пектина и 10 % сахар

Добавление пектина увеличивает скачок теплопоглощения 1, и незначительно повышает температуру стеклования  $T_E$ , что указывает на увеличение количества стеклющегося вещества в присутствии пектина.

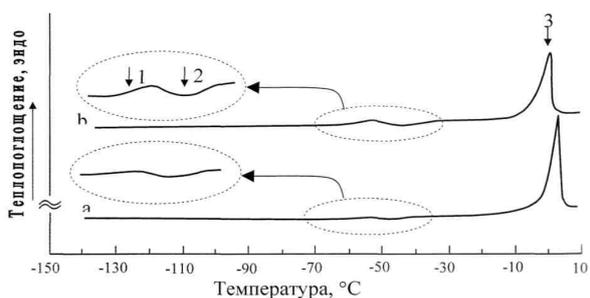


Рис. 3 ДСК-термограми фруктових смесей:  
а – яблуко: абрикос: слива (2:2:1); б – яблуко: абрикос:  
слива (2:2:1) с добавкой 0,7 % пектина и 8 % сахара

Это происходит благодаря тому, что пектин, являясь гетерополисахаридом, при взаимодействии с водой набухает и полярные группы его молекул гидратируются. При этом связывается около 10 молекул воды на каждое звено

цепи (три молекулы на одну гидроксильную и четыре молекулы на одну карбоксильную). Такие конгломераты при охлаждении более склонны к стеклованию, чем жидкость в исследуемом материале без пектина. Выше температуры стеклования в образцах появляется переохлажденная незамерзшая жидкая фаза, представляющая собой концентрированный раствор, который соседствует с кристаллами льда, образовавшимися еще при охлаждении. Кристаллы льда, образовавшегося в замороженном пищевом продукте, относительно нестабильны, и во время хранения в замороженном состоянии они подвержены изменениям в количестве, размерах и форме, которые широко известны как рекристаллизация.

Процесс рекристаллизации представляет собой укрупнение кристаллов льда, то есть рост больших кристаллов за счет малых. Малые кристаллы менее стабильны, чем крупные, поскольку их поверхность и соответствующая поверхностная энергия выше, чем у крупных кристаллов. Переход вещества от малого кристалла к крупному происходит как результат тепловых флуктуации молекул в кристалле. Рекристаллизация и химические процессы в замороженном пищевом продукте – наиболее важные процессы, ведущие к потере качества замороженной пищи. Полисахариды, такие как гуар, каррагинан, альгинат натрия или карбоксиметил целлюлоза, применяются во многих типах замороженной пищи для защиты продукта от развития грубой текстуры, возникающей в результате рекристаллизации и роста кристаллов льда во время хранения замороженного пищевого продукта.

Экспериментальное изучение влияния пектина на устойчивость состояния аморфной фазы в замороженном продукте проводили методом ДСК, применяя термическое циклирование образцов. Фруктовые смеси охлаждали в калориметрическом блоке до полного затвердевания ( $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), затем нагревали до температуры  $T_c$  (обозначена на термограммах стрелкой с цифрой 2), при которой продолжается рост кристаллов льда, прерванный быстрым охлаждением, выдерживали при температуре  $T_c$  в течение некоторого времени и снова охлаждали до  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После про-

хождения цикла охлаждения-нагрева образца замороженного продукта повторно регистрировали термограмму ДСК при медленном нагреве. Схема эксперимента по термическому циклированию представлена на рис. 4 и 5.

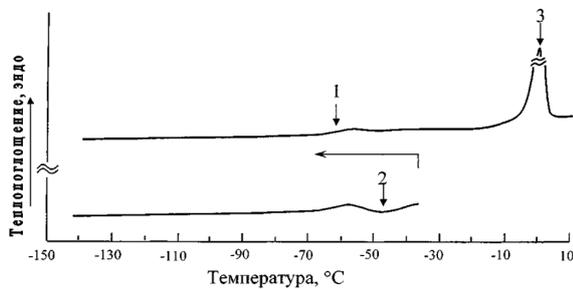


Рис. 4. Схема эксперимента по однократному термическому циклированию фруктовой смеси из яблок, абрикосов и слив (2:2:1)

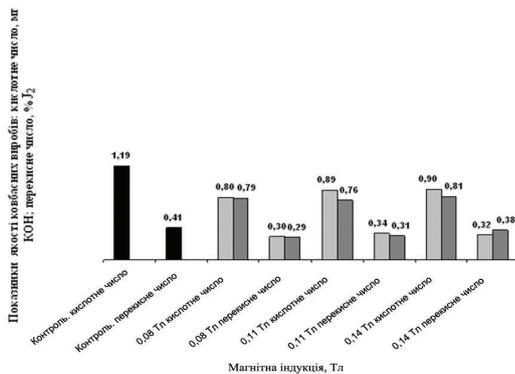


Рис. 5. Схема эксперимента по двукратному термическому циклированию фруктовой смеси из яблок, абрикосов и слив (2:2:1) с добавкой 0,7 % пектина и 8 % сахара

На термограммах исследуемых фруктовых смесей без пектина при повторном нагреве размытый экзотермический пик не регистрируется (см. рис. 4). Это указывает на то, что во фруктовых смесях без пектина процесс завершения кристаллизации произошел после однократного цикла охлаждения-нагрева. На термограммах фруктовых смесей с добавкой пектина после двух циклов охлаждения-нагрева процесс завершения кристаллизации полностью не завершился и на термограмме после двух циклов охлаждения-нагрева еще регистрируется слабый экзотермический пик 2 продолжающейся кристаллизации (см. рис. 5). Одновременно с этим видно, что температура этого пика  $T_c$  после каждого

цикла немного повышается. Эксперимент по термической предыстории подтверждает тот факт, что пектин дополнительно связывает определенное количество воды и способствует тому, что увеличивается фракция незамерзшей воды и повышается ее концентрация. Таким образом, можно отметить, что пектин влияет на кинетику льдообразования и формирование незамороженных фракций, повышая стабильность аморфной фазы в замороженных фруктовых смесях.

Нижняя термограмма: замороженную фруктовую смесь нагревали в калориметре до температуры экзотермического эффекта кристаллизации льда (обозначено стрелкой 2), повторно охлаждали до  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  и регистрировали термограмму при нагреве. Полученная термограмма повторного нагрева представлена наверху.

Нижние термограммы: замороженную фруктовую смесь дважды нагревали в калориметре до температуры экзотермического эффекта кристаллизации льда (обозначено стрелкой 2), повторно охлаждали до  $-130\text{ }^\circ\text{C}$  и регистрировали термограмму при нагреве после второго цикла охлаждения-нагрева. Полученная после двукратного циклирования температуры термограмма представлена вверху.

Проведенные методом ДСК исследования фруктовых смесей дало возможность определить и сравнить температурные диапазоны стеклования, температуры кристаллизации, которая продолжается на этапе нагрева замороженного материала и плавления. В табл. представлены значения температур стеклования ( $T_g$ ), кристаллизации, продолжающейся на этапе нагрева ( $T_c$ ) и плавления ( $T_r$ ) жидкой фракции в исследуемых фруктовых смесях.

Из табл. видно, что в присутствии пектина возрастает температура стеклования и смещается в область более высоких температур положение экзотермического максимума 2 кристаллизации льда. Вместе с отмеченным выше увеличением величины скачка теплопоглощения на термограммах в области температуры стеклования это указывает на повышение стабильности аморфного состояния жидкой фракции фруктовых начинок в присутствии пектина.

Таблиця

## Температури фазових переходів і стеклования фруктових смесей

Образец	T, °C	T <sub>г</sub> , °C	T <sub>д</sub> , °C
Яблоко: абрикос (2:1)	-63,8	-45	-1,4
Яблоко: абрикос (2:1) с добавкой 0,5 % пектина и 5 % сахара	-63,4	-44,9	-4,2
Абрикос: слива (2:1)	-63,6	-43,9	-0,5
Абрикос: слива (2:1) с добавкой 2% пектина и 10 % сахара	-63,7	-43,7	-4,8
Яблоко: абрикос: слива (2:2:1)	-63,4	-44,6	-1,5
Яблоко: абрикос: слива (2:2:1) с добавкой 0,7 % пектина и 8 % сахара	-63,4	-42,8	-5,2

Подитожим вышеизложенное.

1. Пектин влияет на кинетику льдообразования и формирование незамороженных фракций, повышая стабильность аморфной фазы в замороженных фруктовых смесях.

2. Повышение стабильности аморфного состояния жидкой фракции в замороженных фруктовых смесях способствует повышению сохранности их товароведных качеств при хранении в замороженном состоянии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °C / [К. А. Анджелл, М. Г. Ските, С. А. Райе и др.] ; под ред. Ф. Франкса ; пер. с англ. З. В. Линевич. – К. : Наукова думка, 1985. – 388 с.
2. Н. Douglas Goff The use of thermal analysis in the development of a better understanding of frozen food stability / Н. Douglas Goff // *Rig&App1. Chem.* – 1995. – Vol. 67. – № 11. – P. 1801–1808.
3. Зинченко А. В. Исследование фазовых переходов и физических состояний водных растворов многоатомных спиртов в диапазоне температур : 150–0 °C : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.15 / Александра Васильевна Зинченко. – К., 1983. – 196 с.
4. Зинченко А. В. Исследование низкотемпературных фазовых переходов в водных растворах полиэтиленгликолей / А. В. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, Ф. Д. Овчаренко // Доклады АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 4. – С. 888–891.
5. Уэндладт У. Термические методы анализа / У. Уэндладт. – М. : Мир, 1978. – 526 с.

УДК 621.327

## ТЕХНОЛОГІЯ ТА УСТАНОВКИ ФІНІШНОГО ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

Г. М. Кожушко, доктор технічних наук;  
В. І. Ткаченко; Л. В. Гусаченко

У світовій практиці визнано, що ультрафіолетове (УФ) бактерицидне випромінювання є дієвим профілактичним санітарно-епідемічним засобом, який пригнічує життєздатність мі-

кроорганізмів у повітряному, водному середовищах і на доступних для опромінення поверхнях предметів [1–4].

Актуальність досліджень, спрямованих на