

ЯМР ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОУТРИМУЮЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРОХМАЛІВ ФІЗИЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ

Колесникова М.Б., Дьяков О.Г., Андреева С.С.

Харківський державний університет харчування та торгівлі

Актуальність теми полягає в дослідженні властивостей крохмалів фізичної модифікації для обґрунтування їх використання у технології солодких соусів на основі плодово-ягідної сировини. Експериментально одержано наукові дані щодо якісних показників крохмалів фізичної модифікації з воскової кукурудзи та тапіоки. Однією з вимог до якості плодово-ягідних соусів є стабільна консистенція за рахунок реалізації функціонально – технологічних властивостей загусника. Представлено результати ЯМР дослідження вологоутримуючих властивостей оклейстеризованих крохмальних дисперсій на основі крохмалів фізичної модифікації для обґрунтування використання у технології соусів солодких на основі плодово-ягідної сировини.

Ключові слова: крохмаль фізичної модифікації, ЯМР, сигнал спинові луни, вологоутримуюча здатність.

Постановка проблеми. Соуси солодкі (топінги) є одним з перспективних продуктів харчування, а їх використання під час виробництва та дизайну страв, напоїв, кондитерських виробів швидко набуває популярності. Моніторинг ринку солодких соусів показав, що цей сегмент продукції, на сьогоднішній день, є обмеженим. Головною причиною існування обмежень є складність забезпечення колоїдної стійкості за умов вмісту в рецептурі понад 80% вологи, органічних кислот.

Технологічному вирішенню питання забезпечення стійкості соусів сприяє використання структуроутворювачів, які зв'язують вільну вологу, формують за певних умов показники консистенції, дозволяють стабілізувати їх у процесі зберігання та використання соусів.

На підставі проведених нами досліджень [1] встановлено, що перспективним структуроутворювачем є крохмаль фізичної модифікації.

Відомо, що вода за вмістом є однією з основних складових соусної продукції на основі плодово-ягідної сировини, причому вода може бути внесена як рецептурний компонент або як складова натуральної рослинної сировини. На кількість води, що вноситься до структуроутворюючих систем на основі крохмалю та її рухливість істотно впливають рецептурні компоненти.

Так, виходячи з рецептурного складу соусів солодких, на кількість та рухливість води, що вноситься до соусів впливатимуть такі компоненти, як згущувач (полісахарид), цукор, сіль.

В даній статті нами розглянуті закономірності процесу зв'язування води в оклейстеризованих крохмальних дисперсіях (ОКД) на основі крохмалів фізичної модифікації (КФМ) в залежності від їх концентрації оскільки стан води в ОКД визначає протікання комплексу колоїдних процесів на всіх стадіях виробництва соусів і суттєво впливає на тривалість їх зберігання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. З аналітичних даних [2] встановлено, що сучасні індустриальні технології виробництва солодких соусів базуються на класичному досвіді і наукових досягненнях в області створення високоефективних методів виробництва, а на прямих розвитку полягають в підвищенні колоїдної стійкості, скороченні тривалості технологічного процесу, регулюванні харчової і енергетичної цінності, доданні продукту лікувально-профілактичних властивостей, розширенні асортименту, підвищенні економічної ефективності виробництва. Тобто, розвиток і вдосконалення технологій зводиться, в основному, до змін в рецептурі та технологічному процесі виробництва.

Значний внесок у розвиток технології соусів на основі плодово-ягідної та плодово-овочевої сировини зробили вітчизняні та зарубіжні вчені: І. С. Гулий, М. С. Дудкін, Н. С. Карпович, В. Н. Корзун, Л. П. Малюк, В. В. Неліна, Г. Б. Рудавська, S. Christensen, K. Gierschner, R. Lohmann, D. Pathak та ін., в роботах яких розглянуто теоретичні та прикладні аспекти забезпечення колоїдної стабільності систем шляхом використання добавок полісахаридної природи: пектинів, солей альгінових кислот, карагінанів, камедів [3-5].

Значний вплив на зв'язування води в соусах здійснює вид та ступінь попередньої обробки крохмалю (нативний, модифікований). Крохмаль, як багатофункціональний полісахарид здатен виконувати різноманітні функції: згущування та драглетворення водних розчинів, стабілізації пінних та колоїдних систем емульсій, суспензій [4-6].

Іноземні та вітчизняні науковці [7] працюють над розробкою нових загусників, які б змогли поліпшити органолептичні та фізико-хімічні властивості соусів – топінгів. Велика кількість науководслідних фірм, інститутів проводять дослідження і отримують нові види модифікованого крохмалю.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Одним із шляхів вирішення проблеми забезпечення стійкості соусів є використання модифікованих крохмалів, які залежно від виду модифікації (хімічна, фізична, ферментативна) набувають нових технологічних властивостей для виконання в технологічних системах певних (заданих) функцій. Але використання хімічних реагентів для модифікації властивостей крохмалю обумовлює обмеження для використання у харчуванні значного контингенту споживачів та видів харчування (дитяче, дієтичне, геродієтичне, органічне тощо) [6]. Тому пошук та наукове обґрунтування використання нових видів крохмалів, зокрема одержаних методом фізичної модифікації є актуальною задачею.

Технологічний процес виробництва соусів солодких передбачає низку чинників (тривалість, температура, органічні кислоти), які негативно впливають на функціонально-технологічні властивості крохмалю, в першу чергу здатність утворювати стабільні у часі клейстери.

З урахуванням механізму та фізико-хімічних процесів, перебіг яких призводить до зниження стійкості за низьких значень (рН 3,3...5,5), механічного впливу, здатністю до комплексоутворення сформульовано вимоги, за яких крохмаль як загусник та/чи гелеутворювач може бути використано у складі соусів солодких на основі плодово-ягідної сировини:

- висока дисперсність крохмальних зерен;
- монодисперсність крохмальних зерен;
- низький вміст амілози.

Аналітично доведено, що такими умовам відповідають КФМ «National Starch» серії Novation, фізична модифікація яких полягає у створенні монодисперсності крохмальних зерен [1].

Мета статті. Метою даної роботи було дослідження вологоутримуючих властивостей ОКД на основі різних видів КФМ за концентрацій 5 та 8% методом визначення часу спин-спінової релаксації методом спінової луни ядерного магнітного резонансу [8, 9]. Дані концентрації обрано на підставі попередньо проведеної нами низки досліджень.

У спектрометрі ЯМР резонуючими ядрами є ядра водню – протони. Методика проведення досліджень полягала в наступному: зразок з ОКД поміщали в радіочастотну катушку, яка розташована в постійному магнітному полі. Під час подачі радіочастотних імпульсів збуджується система ядерних моментів зразка і виникає відгук системи у вигляді спінової луни. Радіочастотні імпульси разом із спіновою луною у вигляді радіоімпульсу поступають на вхід приймача установки ЯМР. Прийнятий сигнал посилюється, і після відповідного перетворення відображається на екрані комп'ютера з автоматичним вимірюванням його амплітуди і попередньою статистичною обробкою.

В даній методиці використовується метод спінової луни – метод Хана, коли на досліджуваній зразок подається два імпульси з інтервалом τ . Після їх дії у момент часу 2τ спостерігається сигнал спінової луни, амплітуда якого визначається виразом:

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - k\tau^3\right), \quad (1)$$

где τ – інтервал між зондуючими імпульсами;
 T_2 – час спин-спінової релаксації;

A_0 – максимальне значення сигналу спінової луни, яке визначається кількістю резонуючих ядер, в даному випадку кількістю молекул води в досліджуваних ОКД та відповідає значенню сигналу спінової луни при $\tau = 0$;

k – коефіцієнт пропорційності, що враховує вплив коефіцієнта самодифузії речовини, гіромагнітне відношення ядра та градієнт постійного магнітного поля.

Величинами, які необхідно визначити з досліду і які визначають рухливість і стан води в досліджуваному клейстері, є A_0 і T_2 . Величина T_2 характеризує час спин-спінової релаксації, тобто час, який необхідний для повернення збудженої після подачі імпульсів системи до її початкового стану. Цей час визначається умовою знаходження ядер водню в речовині. У в'язких системах цей час малий, а в достатньо рідких системах він істотно вищий. Величина A_0 пропорційна кількості вільної води в зразку.

Вирішення поставленого у статті завдання не потребує знання абсолютного значення часу спин-спінової релаксації, достатньо розглянути залежності амплітуди спінової луни від інтервалу τ між 90° - та 180° -градусними імпульсами, щоб зробити висновки щодо вологоутримуючих здатностей КФМ у ОКД.

При проведенні досліджень час τ обирали таким, щоб вплив другого доданку в дужках виразу (1) був неістотним. Зазвичай приймається, що

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right). \quad (2)$$

У відповідності до загальної теорії проведення експериментальних досліджень [2] прологарифмуємо (1) та отримуємо:

$$\ln A = \ln A_0 + (-2\tau / T_2). \quad (3)$$

Якщо ввести позначення $\ln A = Y$, $\ln A_0 = B$ та $C = 1/T_2$, вираз (3) можна привести до виду:

$$Y = B + kC \quad (4)$$

Вираз (4) є лінійною функцією від B та C і визначається за допомогою стандартних перетворень. Після визначення B та C з (4) виконується зворотній перехід до значень A_0 та T_2 .

Вимірювання амплітуди сигналу спінової луни та їх попередня статистична обробка проводились комп'ютеризованою вимірювальною системою.

Приклад відображення сигналу спінової луни для різних значень τ на екрані комп'ютера при проведенні експериментів приведений на рис. 1.

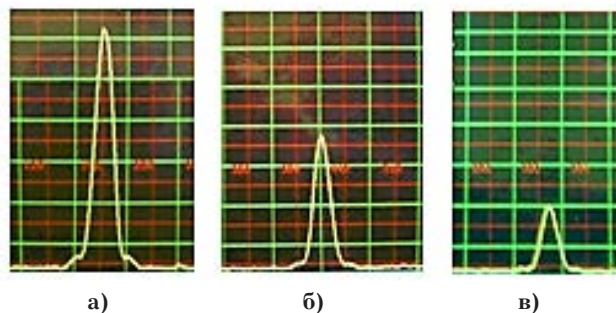


Рис. 1. Відображення сигналу спінової луни на екрані комп'ютера (осцилограма) за різних значень τ :
а) $\tau = 0,003$; б) $\tau = 0,006$; в) $\tau = 0,01$

На першій осцилограмі приведений сигнал спінової луни при найменшому значенні τ між зондуючими імпульсами. Остання осцилограма відображає сигнал спінової луни при максимальному значенні між імпульсами. Якщо побудувати графік зміни амплітуди сигналу від часу τ , то це буде крива, що монотонно спадає за експоненціальним законом.

Виклад основного матеріалу. Об'єктами досліджень були зразки ОКД на основі КФМ марок «Endurga», «Prima», «Indulge», характеристика яких надана в таблиці 1.

Згідно досліджень КФМ, встановлені властивості та показники дослідних зразків:

- при забарвленні йодним комплексом, крохмальна дисперсія набувала у рожевий колір (зв'язування йоду 0,0-1,3, що свідчить про наявність переважної більшості амілопектину);

- при взаємодії зі слабкими триосновними та двоосновними органічними кислотами крохмальні дисперсії є стабільними;

- по відношенню до целюлози, крохмальна фракція амілопектину не адсорбує її.

На підставі проведеного аналізу даних встановлено, що дослідні КФМ є амілопектиновими. Амілопектин – розгалужений полімер крохмалю, що міститься в різних природних джерелах, може відрізнятися ступенем розгалуження. Ступінь розгалуження – частка залишків глюкози при розгалуженні до загального числа залишків глюкози в амілопектині.

Побічно характеристика ступеня розгалуження може дати інформацію про наявність амілози у вихідному крохмалі, оскільки буде занижувати її величину.

Для проведення експерименту дослідні крохмалі просіювали та суспендували у воді за температури $18 \pm 2^\circ\text{C}$, після зразки піддавали термічній обробці за температури $97 \pm 2^\circ\text{C}$ впродовж $(10 \pm 1) \cdot 60$ с.

Підготовлені ОКД за концентраціями крохмалю 5 та 8% досліджували в спектрометрі ЯМР. Результати експериментальних досліджень узагальнено в таблиці 2.

Таблиця 1
Якісні показники крохмалів фізичної модифікації

Найменування показників	Крохмалі фізичної модифікований		
	«Endura»	«Prime»	«Indulge»
Крохмалоносії	Тапіоковий	Воскова кукурудза	Тапіоковий
Зовнішній вигляд	Однорідний порошок		
Колір	білий	білий з кремовим відтінком	жовтий
Запах	Без стороннього запаху		
Масова частка сухих речовин, %	88,6±2,6	89,0±2,7	89,7±2,7
Кислотність, мл 0,1N HCL	5,6±0,1	3,8±0,1	12,3±0,4
pH 40% суспензії	5,4±0,1	5,6±0,1	5,5±0,1

Таблиця 2
Залежність амплітуди сигналу спінової луни від інтервалу T між імпульсами для зразків ОКД на основі КФМ

Найменування зразків	Концентрація крохмалю в модельних системах, %	Інтервал між імпульсами (T ₂)
ОКД на основі КФМ з тапіоки «Endura»	5	0,671
	8	0,248
ОКД на основі КФМ з воскової кукурудзи «Prime»	5	0,32
	8	0,193
ОКД на основі КФМ з тапіоки «Indulge»	5	1,52
	8	0,184

Таке представлення експериментальних результатів дозволяє більш якісно оцінити функціонально-технологічні властивості КФМ. Для всіх видів ОКД на основі КФМ спостерігається загальна тенденція зменшення інтервалів між імпульсами при підвищенні концентрації крохмалю з 5% до

8%. Ймовірно це можна пояснити тим, що вода стає менш рухливою завдяки підвищенню концентрації вологозв'язувальних та вологоутримуючих складових крохмалю, насамперед амілопектину, що сприяє зниженню активності води та швидкості перебігу фізико-хімічних реакцій.

Так, для ОКД на основі крохмалю тапіокового «Indulge» інтервал між імпульсами при підвищенні концентрації з 5 до 8% знижується у 8 раз, а тенденція посилення ефекту в'язкості мінімальна. Попередніми дослідженнями [1] встановлено, що КФМ з тапіоки «Indulge» складається з двох фракцій дрібнозернистої та середньозернистої. Таке розподілення зерен впливає на термодинамічні та реологічні характеристики крохмалю.

З підтверджених спектрометричних результатів ЯМР КФМ «Endura» має незначний інтервал між імпульсами спін-спінової релаксації, приблизно в 3 рази, що підтверджується гідрофільністю та ефективною в'язкістю ОКД ($\eta = 1,22 \text{ Па} \cdot \text{с}$) [2].

Мінімальними інтервалами між імпульсами характеризуються ОКД на основі КФМ «Prime». При підвищенні концентрації крохмалю з 5 до 8% інтервал між імпульсами знижуються приблизно в 1,5 рази. Це може бути пов'язано з особливістю його морфологічної структури – монодисперсністю зерен, що сприяє рівноважному набухання, а також призводить до адсорбування вологи в більшому обсязі. Ймовірно, що розчинні молекули полісахаридів укриваються гідратними оболонками, що збільшує їх міжмолекулярний об'єм, знижує швидкість дифузії під час набухання крохмальних зерен.

Висновок і пропозиції. Дослідження вологоутримуючих властивостей ОКД на основі КФМ методом спінової луни ЯМР показали, що вплив полісахариду на зв'язування вологи в ОКД залежить від виду крохмалю та відбувається більш інтенсивно при збільшенні концентрації крохмалю.

Узагальнення результатів дослідження модельних систем дозволяє обґрунтувати доцільність використання крохмалю «Prime» як структуроутворювача для соусів.

Список літератури:

1. Андреева С. С., Колесникова М. Б. Дослідження мікроструктури крохмалів фізичної модифікації для обґрунтування використання в технології соусів [Текст] / С. С. Андреева, М. Б. Колесникова // Східно-європейський журнал передових технологій. № 5/11(71) – 2014. – С. 4-8.
2. Корячкин В. П., Жуков А. А. Реологические свойства соусов «Орловские» // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2004. – № 9. – С. 28-29.
3. Филлиппс Г. О. Справочник по гидроколлоидам [Текст] / Г. О. Филлиппс, П. А. Вильямс; пер. с англ. под ред. А. А. Кочетковой. Л. А. Сарафановой. – СПб.: ГИОРД, 2006. – 536 с.
4. Пивоваров П. П. Інноваційні технології виробництва харчової продукції масового споживання [Текст]: монографія / П. П. Пивоваров та ін.; за заг. ред. П. П. Пивоварова. – Харк. держ. ун-т харч. та торгівлі, 2011. – 444 с.
5. Жушман О. Крохмалі нативні й модифіковані [Текст] / О. Жушман // Харчова і переробна промисловість. – 2005. – № 5. – С. 25-26.
6. Атлас. Морфология крахмала и крахмалопродуктов [Текст] / В. В. Литвяк [и др]. – Минск: Беларус. наука, 2013. – 217 с.
7. Березин И. С. Маркетинговый анализ. Принципы и практика. Украинский опыт. Текст / И. С. Березин. – К.: РИО, 2002. – 400 с.
8. Ластухін Ю. О. Харчові добавки. Е-коди. Будова. Одержання. Властивості: навч. посіб. / Ластухін Ю. О. – Львів: Центр Європи, 2009. – 836 с.
9. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР [Текст] / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – С. 299.
10. Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. Posell C. M., Roias I. A., de Barber C. Benedito (Institute de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (CSC), P.O. Box 73, 43100 – Burjassot, Valencia. Food Hydrocolloid, 2001. – № 1. – 75081 p.
11. Електронний ресурс [http://chem.msu.ru/teaching/nifantev/NMR.pdf]
12. Травень В. Ф., Панов А. В., Долтов С. М. Сравнительный анализ продуктов гидроксипроцессирования картофельного и кукурузного крахмалов методами газожидкостной хроматографии и ЯМР спектроскопии [Текст] / В. Ф. Травень, А. В. Панов, С. М. Долтов // Химия растительного сырья № 3. – 2009. – С. 57-61.

Колесникова М.Б., Дьяков А.Г., Андреева С.С.

Харьковский государственный университет питания и торговли

ЯМР ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛАГОУДЕРЖИВАЮЩИХ СВОЙСТВ КРАХМАЛОВ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Аннотация

Актуальность темы состоит в исследовании свойств крахмалов физической модификации для обоснования их использования в технологии сладких соусов на основе плодово-ягодного сырья. Экспериментально получены научные данные относительно качественных показателей крахмалов физической модификации из восковой кукурузы и тапиоки. Одним из требований к качеству плодово-ягодных соусов является стабильная консистенция за счет реализации функционально-технологических свойств загустителя. Представлены результаты ЯМР исследования влагоудерживающих свойств оклейстеризованных крахмальных дисперсий на основе крахмалов физической модификации для обоснования использования в технологии соусов сладких на основе плодово-ягодного сырья.

Ключевые слова: крахмалы физической модификации, ЯМР, сигнал спиновой луны, влагоудерживающая способность.

Kolesnikova M.B., Dyakov O.G., Andreeva S.S.

Kharkiv State University of Food Technology and Trade

NMR STUDIES OF WATER-RETAINING PROPERTIES OF STARCHES PHYSICAL MODIFICATION

Summary

The relevance of the topic is to study the properties of starches physical modification to justify their use of technology for sweet sauces on the basis of fruit and berry raw materials. Experimentally obtained scientific data on qualitative indicators of starches physical modification of waxy maize and tapioca. One of the requirements for the quality of fruit and berry sauces is stable consistency through implementation of functional and technological properties of the thickener. Presents the results of the study water-holding properties of starch pastes based on starches, physical modification of the method of nuclear magnetic resonance (NMR) to study the use of technology for sweet sauces on the basis of fruit and berry raw materials.

Keywords: starches physical modification, NMR, signal of the spin of the moon, water-holding capacity.

УДК 519.6

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ПРОГРАМНИХ ПРОДУКТІВ ДЛЯ ОБЧИСЛЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРА ЕЛЕКТРОНА У СКЛАДНІЙ ЦИЛІНДРИЧНІЙ НАНОТРУБЦІ

Леонтьєва Н.Р.

Буковинський державний фінансово-економічний університет

У статті досліджується порівняльний аналіз програмних продуктів для визначення енергетичного спектру складної циліндричної нанотрубки. Програмні продукти для аналізу були створені за допомогою програм C++ та Wolfram Mathematica 7.0. Також в статті оцінюється складність розробки цих програмних продуктів. Побудовано графік залежності енергії від радіуса внутрішньої дротики, значення для якого розраховані за двома програмами. З отриманого графіка оцінюється похибка вимірювання енергетичного спектра електрона.

Ключові слова: програмний продукт, нанотрубка, енергетичний спектр, внутрішня дротики, похибка.

Постановка проблеми. Напівпровідникові квантові дротики вивчаються як теоретично, так і експериментально вже протягом 20 років. Удосконалення методів їх вирощування дало змогу вченим формувати ансамблі квантових нанодротів з радіальною гетероструктурою. У залежності від геометричних параметрів внутрішньої дротики перпендикулярна до осі квантового дроту гетероструктура, дозволяє цілеспрямовано змінювати спектральні параметри основних квазічастинок (електронів, екситонів, фононів) у наносистемі.

В залежності від властивостей квазічастинок, такі системи можуть використовуватися в якості базових елементів тунельних нанодіодів, нанотранзисторів з

високою рухливістю електронів, високоефективних світлодіодів, високоефективних приладів, фотоелектричних перетворювачів, наносенсорів для діагностики різних біологічних і хімічних з'єднань [1].

На даний час інтенсивно досліджуються напівпровідникові нанотрубки, що є різновидом квантових дротів з радіальною гетероструктурою. Так, у залежності від напівпровідникових матеріалів, що входять до складу гетероструктури, експериментаторами вже створені прості (з однією квантовою ямою для електрона) [2] та складні (багатоямні) кільцяшарові [3] шестигранні нанотрубки. Поведінка основних квазічастинок у квантових дротах і простих нанотрубках уже досить детально вивчена,