

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

УДК 664.8.047.014

**ДЕРИВАТОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНЕВОДНЕННЯ
БЕТАНІНОВІСНИХ РОСЛИННИХ МАТЕРІАЛІВ
ТА ЇХ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ
DERIVATOGRAPHY RESEARCH OF DEHYDRATION PLANT MATERIALS
BETANIN CONTAINING AND THEIR THERMAL
STABILITY**

**Снежкін Ю.Ф., чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф.,
Петрова Ж.О., д-р техн. наук, гол. наук. співр., Самойленко К.М., мол. наук. співр.,
Михайлик В.А., канд. техн. наук., ст. наук. співр.
Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ
Snezhkin Y.F., Petrova Zh.O., Samoilenko K.M., Mykhailik V.A.
Institute of Engineering Thermophysics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine**

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



На сьогоднішній день в Україні недостатньо виробництва з переробки рослинної сировини в харчові продукти, що дозволяє зберегти якість вихідної сировини з мінімальними енергозатратами на переробку. Труднощі при сушінні рослинної сировини пов'язані з тим, що під впливом теплової обробки, світла, кисню повітря, рН середовища втрачається до 90% бетаніну та інших біологічно активних речовин. З метою збереження та підвищення функціональності антиоксидантних властивостей рослинної сировини були розроблені умови стабілізації функціональних інгредієнтів. Для антиоксидантів на основі бетаніну запропоновано купажування сировини.

В роботі використано дериватографічний метод, який об'єднує термогравіметрію (ТГ) з класичним диференціальним термічним аналізом (ДТА). Він дозволяє дослідити поведінку індивідуальних речовин і композицій в умовах програмованого нагріву. Дуже цінними біологічно активними речовинами вважаються барвні речовини. Серед овочів, що вирощуються в Україні, саме столовий буряк посідає одне з перших місць завдяки вмісту антоціанових барвних речовин, катехинів, флавонолових глікозидів, вітамінів, мінеральних речовин, які в свою чергу сприяють очищенню організму, знижують рівень холестерину в крові, покращують жировий обмін, зміцнюють капіляри та кровоносні судини, сприяють кровотворенню, підвищують вміст гемоглобіну та збільшують кількість еритроцитів, попереджають онкологічні захворювання, знижують артеріальний тиск.

В статті наведено результати досліджень методом дериватографії зневоднення бетаніновмісних рослинних матеріалів та їх термічної стійкості, що дозволило характеризувати суміш столового буряку з ревенем, як продукт з низькою теплою зневоднення та підвищеною термостабільністю.

Today in Ukraine is not enough production of processing of plant materials in food, thus preserving the quality of raw materials with minimal energy consumption for processing. Difficulties of drying plant material related to the fact that under the influence of heat treatment, light, oxygen, pH environment lost 90% betanin and other biologically active substances. In order to preserve and increase the functionality of antioxidant properties of plant materials were developed conditions stabilize functional ingredients. For antioxidants based betanin proposed blending of raw materials.

The paper used the derivatograph method that combines thermogravimetry with classical differential thermal analysis (DTA). It allows you to investigate the behavior of individual agents and compositions in terms of programmable heating. Very valuable biologically active substances are considered useful substances. Among the vegetables grown in Ukraine, that red beet is one of the first places due to the content of Antianemic pigments, catechins, of flavonovy glycosides, vitamins, mineral substances, which, in turn, help cleanse the body, reduce the level of cholesterol in the blood, improve fat metabolism, strengthens the capillaries and blood vessels, promote the blood, increase the content of hemoglobin and increases the number of red blood cells, prevent cancer, lower blood pressure.

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

In present paper presents results of research of dehydration plant materials betanin containing and their thermal stability by method derivatograph, that allowed to characterize mixture of red beet and rhubarb as a product with low heat of dehydration and high thermal stability.

Ключові слова: дериватографія, теплота зневоднення, термічна стійкість, столовий буряк, ревінь.

Keywords: derivatography, heat of dehydration, thermal stability, red beet, rhubarb.

Початок ХХІ століття характеризується небувалим забрудненням навколишнього середовища, погіршеною екологією, що несе негативні наслідки на здоров'я людини. Епідеміологічні дослідження показали зв'язок між споживанням фруктів і овочів та запобіганням ризику серцево-судинних, онкологічних та інших хронічних захворювань [1, 2, 3].

Більшість фруктів і овочів є багатим джерелом біологічно активних сполук, що мають високий антиоксидантний потенціал. Антиоксиданти здатні самі перешкоджати окисленню активних хімічних речовин в клітинах організму людини, або забезпечувати необхідну активність антиоксидантної системи організму - універсальної регулюючої системи, яка контролює рівень вільнорадикальних реакцій окислення і перешкоджає накопиченню токсичних продуктів окислення [4]. Тому вживання продуктів харчування з високим вмістом біологічно активних речовин є простою необхідністю.

До антиоксидантної рослинної сировини відносять овочі та фрукти, які містять у своєму складі такі біологічно-активні речовини як каротиноїди, бетанін, лікопін, вітамін Е, аскорбінову кислоту, органічні кислоти та ін. Дуже цінними біологічно активними речовинами вважаються барвні речовини. Серед овочів, що вирощуються в Україні, саме столовий буряк посідає одне з перших місць завдяки вмісту антоціанових барвних речовин, катехінів, флавонолових глікозидів, вітамінів, мінеральних речовин, які в свою чергу сприяють очищенню організму, знижують рівень холестерину в крові, покращують жировий обмін, зміцнюють капіляри та кровоносні судини, сприяють кровотворенню, підвищують вміст гемоглобіну та збільшують кількість еритроцитів, попереджають онкологічні захворювання, знижують артеріальний тиск [5].

Труднощі при сушінні рослинної сировини пов'язані з тим, що під впливом теплової обробки, світла, кисню повітря, рН середовища втрачається до 90% бетаніну та інших біологічно активних речовин. З метою збереження та підвищення функціональності антиоксидантних властивостей рослинної сировини були розроблені умови стабілізації функціональних інгредієнтів. Для антиоксидантів на основі бетаніну запропоновано купажування сировини шляхом створення кислого середовища. Рослинна сировина, у даному випадку столовий буряк були поєднані з ревенем, в співвідношенні, при якому досягалось рН, необхідне для збереження бетаніну.

Практика сушіння багатьох рослинних матеріалів показує на істотну відмінність реальних значень питомих витрат теплоти на їх зневоднення від теплоти випаровування чистої води [6]. Зростання енергетичних витрат при сушінні рослинних матеріалів пов'язане з видаленням води, яка зв'язана з молекулами та іонами клітинного соку і біополімерами скелету матеріалу [7–9].

Метою дослідження було встановити, чи впливає на теплоту зневоднення та термічну стійкість столового буряку зниження рН середовища шляхом утворення композиційної суміші з ревенем. Співвідношення столового буряку до ревеню в суміші було як 2:1, що дозволило отримати рН на рівні 3,5 – 4,0.

В роботі використано дериватографічний метод, який об'єднує термогравіметрію (ТГ) з класичним диференціальним термічним аналізом (ДТА). Він дозволяє дослідити поведінку індивідуальних речовин і композицій в умовах програмованого нагріву [10]. Якісна та кількісна оцінка процесів, що відбуваються при нагріванні зразків з постійною швидкістю, здійснюється за дериватограмами – сукупністю кривих зміни температури зразка (Т), його маси (ТГ), швидкості зміни маси (ДТГ) та ДТА. Крива ДТА віддзеркалює різницю термоелектропрушійних сил термопар зразка та інертного матеріалу і дозволяє ідентифікувати теплові процеси.

Дослідження виконані в дериватографі Q–1000 системи Paulik-Paulik-Erdey (фірма «МОМ», Угорщина) [11] в діапазоні 25...250 °C при швидкості нагрівання 3,6 К/хв. Атмосферою слугувало нерухоме повітря. Як інертну речовину в тиглі порівняння використовували оксид алюмінію. Корекцію шкали температур виконували по температурі плавлення бензойної кислоти (122,4 °C) [12]. Відхилення температури не перевищувало $\pm 0,5$ K. Збір та обробка інформації здійснювались за допомогою прикладної комп'ютерної програми «Derivatograph», створеної в середовищі програмування Delphi. Рослинні нативні тканини перед дослідженням подрібнювали в блендері до гомогенного стану. Зразки розміщували в відкритий конічний платиновий тигель з комплексу дериватографа.

На рисунках 1-3 представлені отримані дериватограми.

З дериваторам видно, що зміна маси зразків (криві ТГ) з одночасним поглинанням теплоти (криві ДТА) розпочинається з 25,0 °C і свідчить про видалення води. З підвищенням температури швидкість зневоднення (криві ДТГ) зростає, досягаючи свого максимуму при певній температурі (табл.). В точках максимуму зразки столового буряку, ревеню та суміші набувають відносної вологості W , відповідно, 30,37, 21,36 та 32,94 %. Для столового буряку методом диференціальної скануючої калориметрії було показано [13], що граничний волого-

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

вміст, після досягнення якого в тканинах залишається тільки зв'язана вода, відповідає відносній вологості 26,0% (рис.1). Тобто температура максимуму швидкості зневоднення (ДТГ) або теплопоглинання (ДТА) не по-діляє воду на вільну та зв'язану, як це припускають в деяких дослідженнях.

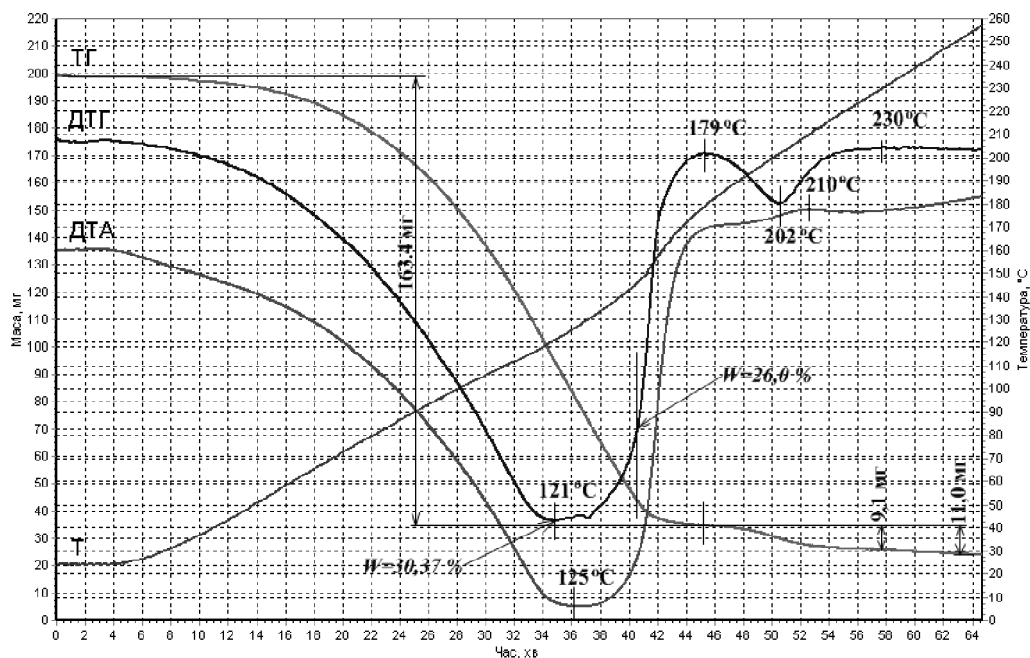


Рис. 1 – Дериватограма столового буряку. Маса зразка 198,2 мг

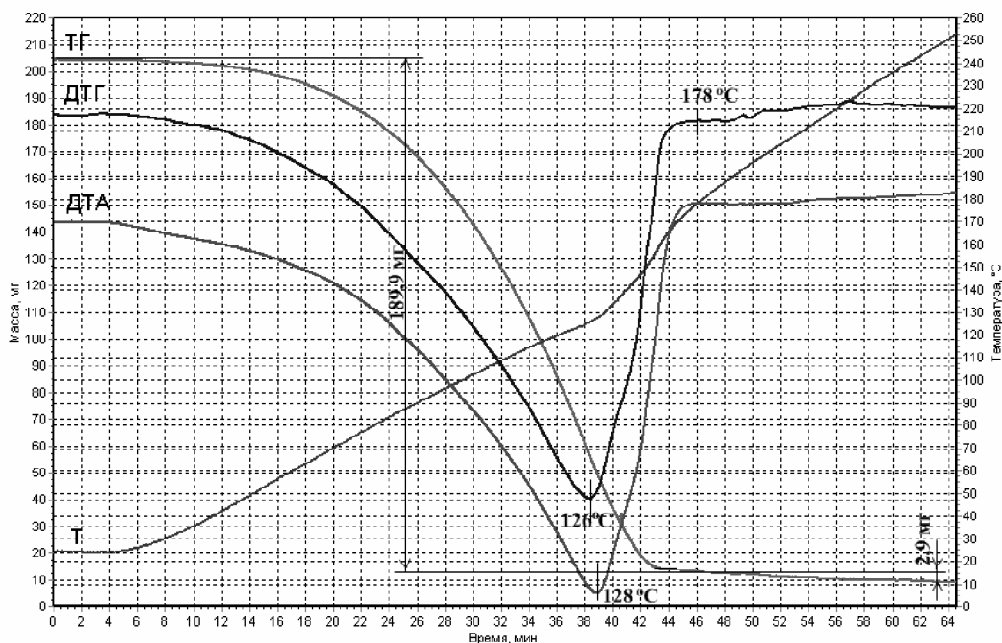
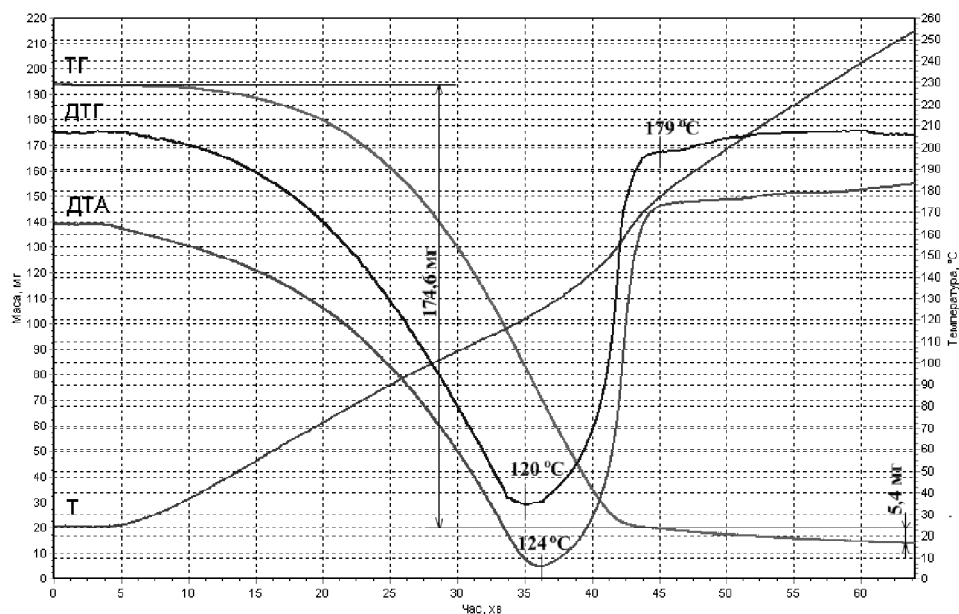


Рис. 2 – Дериватограма ревеню. Маса зразка 203,2 мг

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ



**Рис. 3 – Дериватограма суміші столового буряку з ревенем в співвідношенні 2:1.
Маса зразка 194,0 мг**

Після досягнення максимуму швидкість зневоднення спадає до нуля, що відповідає повному зневодненню зразків. Температура повного зневоднення для дослідженої сировини практично не відрізняється і знаходиться на рівні 178–179 °С (табл. 1). Проте швидкість зневоднення залежить від природи матеріалу. Найменшу швидкість має столовий буряк, а найбільшу – ревінь. Суміш буряку з ревенем має більш високу швидкість зневоднення ніж буряк. Цей факт скоріш за все пов'язаний з різницею в вологості зразків. Чим більша вихідна вологість, тим більша середня швидкість зневоднення (табл.).

Таблиця 1 – Результати аналізу дериваторам столового буряку, ревеню та суміші столового буряку з ревенем

Матеріал	Вологість, %	Видалення води				Термічна деструкція		
		Інтервал, °С	Максимум швидкості, °С	Середня швидкість, %/с	Теплота, Дж/г	Інтервал, °С	Максимум швидкості, °С	Середня швидкість, %/с
Столовий буряк	82,44	25–179	121	0,030	2631	179–257	202	0,028
Ревінь	93,45	25–178	126	0,034	2499	178–253	-	0,026
Суміш столового буряку з ревенем (2:1)	90,00	25–179	120	0,033	2276	179–254	-	0,025

На кривих дериваторами буряку (рис. 1) після повного зневоднення в інтервалі 179 – 230 °С реєструється втрата маси (ТГ) зразка з максимумом піка швидкості (ДТГ) при 202 °С. Причому ця зміна маси відбувається з виділенням теплоти, максимум якої знаходиться при 210 °С (ДТА). По характерним ознакам цей процес відноситься до термічного розкладання, проте з даного дослідження не можливо встановити речовину, що деградує.

На дериватограмах ревеню та суміші буряку з ревенем в дослідженому інтервалі температур процесів термічного розкладання з різкою зміною маси не виявлено. Проте після повного зневоднення відбувається уповільнене зменшення маси зразків (ТГ). З даних таблиці видно, що швидкість термічної деструкції найбільшою є у буряка, а найменшою – у суміші.

Різниця в значеннях температур максимумів ΔT швидкості зневоднення та термічного розкладання, що реєструються на кривих ДТГ та ДТА, пов'язана з впливом теплопровідності зразків на електрорушійну силу вимірювальної термопар. Чим нижча теплопровідність, тим більша різниця температур. Для вологих зразків $\Delta T = 2-4$ °С (рис. 1–3) для сухого матеріалу $\Delta T = 8$ °С (рис. 1).

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Скориставшись методикою, що наведена в [14], було оцінено теплоту, яка витрачається на зневоднення в ході дериватографічного дослідження (табл. 1). З даних таблиці бачимо, що найбільше теплоти витрачається при зневодненні столового буряку, як сировини з високим вмістом зв'язаної води [13]. Дещо меншими є витрати теплоти на зневоднення ревеню. Проте питомі витрати теплоти при зневодненні суміші столового буряку з ревенем мають значно меншу величину в порівнянні з витратами на зневоднення окремих компонентів суміші. Найбільш вірогідною причиною такого зниження витрат теплоти є значне зменшення в суміші вмісту зв'язаної води, що може бути наслідком зміни структури та складу компонентів суміші в умовах низького рН середовища. Необхідно відмітити, що питома теплота зневоднення визначена в неізотермічних умовах і її величини варто вважати як середні, що отримані в інтервалі температур 25 – 179 °С. Співвідношення величин питомої теплоти зневоднення буряку, ревеню та їх суміші корелюють з результатами, отриманими при дослідженні питомої теплоти випаровування води з цих матеріалів в диференціальному мікрокалориметрі випаровування [16].

Висновки. Виходячи з результатів дериватографічних досліджень тканин столового буряку, ревеня та суміші столового буряку з ревенем в співвідношенні як 2:1 можна стверджувати:

- зневоднення суміші відбувається з швидкістю, що на 10 % вища за середню швидкість зневоднення тканин столового буряку;
- середня питома теплота зневоднення суміші на 13,5 % нижча за теплоту зневоднення столового буряку і майже на 9 % менша теплоти зневоднення ревеню;
- термічна стійкість суміші перевищує термічну стійкість столового буряку.

Отже, розроблена композиція столового буряку з ревенем для стабілізації та захисту бетаніну від впливу температури при сушінні має в порівнянні компонентами композиції більш низьку теплоту зневоднення та підвищену термостабільність.

Література

1. Netzel M. Renal excretion of antioxidative constituents from red beet in humans / M. Netzel, F.C. Stintzing, D. Quaas, G. Straß, R. Carle, R. Bitsch, I. Bitsch, T. Frank // Food Research International 38 (2005) 1051–1058
2. Wieland P. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes / Wieland Peschel, Ferran Sanchez-Rabeneda, Wilfried Diekmann, Andreas Plescher, Irene Gartzl.a, Diego Jimenez, Rosa Lamuela-Ravento, Susana Buxaderas, Carles Codina // Food Chemistry 97 (2006) 137–150 / <http://www.journals.elsevier.com/food-chemistry>
3. Pitalua E. Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material / E. Pitalua, M. Jimenez, E.J. Vernon-Carter, C.I. Beristain // food and bioproducts processing 88 (2010) 253–258, journal homepage: www.elsevier.com/locate/fbp
4. Петрова Ж.О. Створення енергоефективних теплотехнологій виробництва функціональних харчових продуктів: Дис. докт. техн. наук: 05.14.06 / Інститут технічної теплофізики НАН України – Київ, 2013. – 414 С.
5. Дубініна А.А. Характеристика пігментного комплексу столового буряку та закономірності змін його кольору / А.А. Дубініна, Н.М. Пенкіна, Н.І. Чечевична, В.С. Ольховська // Технологии и оборудование пищевых производств – 2013. – С. 43-47.
6. Дмитренко Н.В., Дубовікова Н.С., Снежкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Декуша Л.В., Воробйов Л.Й. Вивчення впливу стану води в харчових рослинних матеріалах на теплоту випаровування // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій / Міністерство освіти і науки України. – Одеса: 2011. – Вип. 40, – Т.2. – С. 71-75.
7. Михайлик В.А. Калориметрические исследования сахаров и сахаросодержащих материалов // Промышленная теплотехника. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 25–31.
8. 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.
9. Снежкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Дмитренко Н.В. Динаміка зміни стану води в паренхімних тканинах рослин при сушінні // Промышленная теплотехника, – 2011. – Т. 33, – № 2. – С. 35 – 40.
10. Уэндландт У. Термические методы анализа. Перевод с английского под редакцией В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: «Мир», 1978. – 526 с.
11. Дериватограф системы Паулик Ф., Паулик Й., Эрдеи Л. Теоретические основы. Венгерский оптический завод. – Будапешт. 1974. – 146 с.
12. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Под общей редакцией канд. хим. наук В.А.Рабиновича. – Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1978. – 392 с.
13. Михайлик В.А., Дмитренко Н.В., Михайлик Т.А. Влияние термического воздействия на состояние воды в растительных тканях // Промышленная теплотехника, –2007. – Т.29, №7. – С. 212-217.

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

14. Михайлик В.А., Снежкін Ю.Ф., Корінчевська Т.В., Горніков Ю.І. Вплив режиму конвективного сушіння на кристалічність порошків з яблук та цукрового буряку // Промышленная теплотехника. – 2015. – Т. 37, – № 5. – С. 23-37.
15. Петрова Ж.О., Снежкін Ю.Ф., Гетманюк К.М., Дмитренко Н.В., Воронцов М.Є. Intensifying Drying Process with Creation of Functional Plant Compositions // Журнал «Ukrainian Food Journal», Volume 3, Issue 2, 2014. – с. 167-174.

References

1. Netzel, M., Stintzing, F.C., Quaas, D., Straß, G., Carle, R., Bitsch, R., Bitsch, I., Frank, T. (2005), “Renal excretion of antioxidative constituents from red beet in humans”, *Food Research International*, 38, pp. 1051–1058.
2. Wieland Peschel, Ferran Sa.nchez-Rabaneda, Wilfried Diekmann, Andreas Plescher, Irene Gartzl.a, Diego Jime.nez, Rosa Lamuela-Ravento, Susana Buxaderas, Carles Codina (2006), “An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes”, *Food Chemistry*, 97, pp. 137–150, Available at: <http://www.journals.elsevier.com/food-chemistry>
3. Pitalua, E., Jimenez, M., Vernon-Carter, E.J., Beristain, C.I. (2010), “Antioxidative activity of microcapsules with beetroot juice using gum Arabic as wall material”, *Food and Bioproducts Processing*, 8, 8, pp. 253–258, Available at: www.elsevier.com/locate/fbp
4. Petrova, Zh.O. (2013), *Stvorenniya enerhoefektyvnykh teplotekhnolohiy vyrobnytstva funktsional'nykh kharchovykh po-roshkiv*, The doctoral thesis, Institute of Engineering Thermophysics, Ukraine National Academy of Science, Kyiv, Ukraine.
5. Dubinina A.A., Penkina N.M, Chechevichna N.I., Ol'khov's'ka V.S (2013), “Characteristics of pigment complex of beet by regularity of its colour changes”, *Tekhnologii i oborudovanie pishche-vykh proizvodstv*, pp. 43-47.
6. Dmytrenko, N.V., Dubovikova, N.S., Snyezhkin, Yu.F., Mykhaylyk, V.A., Dekusha, L.V., Vorobyov, L.Y. (2011), “Studying of influence of water shape in food vegetable materials on heat ov vaporization”, *Naukovi pratsi Odes'koyi natsional'noyi akademiyi kharchovykh tekhnolohiy*, Vol. 40, Is.2, pp. 71-75.
7. Mikhailik, V.A. (1998), “Calorimetric researches of sugars and sugar containing materials”, *Promyshlennaya teplotekhnika*, Vol. 20, № 1, pp. 25–31.
8. Mikhailik, V.A., Davydova, E.O. (2000), “Research of water shape in sugar containing vegetable material during its dehydration”, *Promyshlennaya teplotekhnika*, Vol. 22, № 5-6, pp. 50–54.
9. Snyezhkin, Yu.F., Mykhaylyk, V.A., Dmytrenko, N.V. (2011), “Dynamics of change of water in perenchimy tissues of vegetables during drying”, *Promyshlennaya teplotekhnika*, Vol. 33, № 2, pp. 35 – 40.
10. Uendlandt, U. (1978), *Termicheskie metody analiza*, Mir, Moscow, Russia.
11. Paulik, F., Paulik, I., Erdei, L. (1974), *Derivatograf sistemy. Teoreticheskie osnovy*. Vengerskii opticheskii zavod, Budapesht, Hungary.
12. Rabinovich, V.A., Khavin, Z.Ya. (1978), *Kratkii khimicheskii spravochnik*. Izdanie 2-e, ispravlennoe i dopolnennoe. Pod obshchei redaktsiei kand. khim. nauk V.A.Rabinovicha, Khimiya, Leningrad, Russia.
13. Mikhailik V.A., Dmitrenko N.V., Mikhailik T.A. (2007), “Influence of thermal action on water shape I vegetable tissues”, *Promyshlennaya teplotekhnika*, Vol. 29, №7, pp. 212-217.
14. Mykhaylyk, V.A., Snyezhkin, Yu.F., Korinchevs'ka, T.V., Hornikov, Yu.I. (2015), “Influence of convective drying regimes on crystallinity of powders of apples and sugar beet”, *Promyshlennaya teplotekhnika*, Vol. 37, № 5, pp. 23-37.
15. Petrova, Zh.O., Snyezhkin, Yu.F., Getmanyuk, K.M., Dmitrenko, N.V., Vorontsov, M.Ye. (2014), Intensifying Drying Process with Creation of Functional Plant Compositions, *Ukrainian Food Journal*, Volume 3, Issue 2, pp. 167-174.