

УДК 664.681.9

STUDY OF THE INFLUENCE OF STARCH RAW MATERIALS ON THE SORPTION-DESORPTION PROPERTIES OF LOW-PROTEIN COOKIES

M. Hrytsevich, V. Dorokhovych*National University of Food Technologies***Key words:**

Sorption,
Storage,
Hydrocolloids,
Recipe

Article history:

Received 16.10.2023
Received in revised form
22.11.2023
Accepted 27.11.2023

Corresponding author:

m.gricevich@gmail.com

ABSTRACT

The article describes the study of the effect of corn, tapioca starch and maltodextrin on the sorption-desorption properties of low-protein cookies for patients with phenylketonuria. The patients with phenylketonuria must limit the protein intake in their diet for life, to avoid high blood level of phenylalanine. Thus, it is crucial to develop and investigate low-protein food including cookies.

The effect of corn, tapioca starch, and maltodextrin on the sorption-desorption properties of low-protein cookies for patients with phenylketonuria was investigated. Due to the absence of gluten, these products are also gluten-free and can be consumed by celiac patients.

The use of maltodextrin and its combination with tapioca starch increased water absorption capacity by 9.2% and 13.4%, respectively. The sorption isotherms of the studied cookie samples have a sigmoidal shape and, according to the BET classification, correspond to type II isotherms, which are characterized by polymolecular adsorption. For all cookie samples, the sorption-desorption isotherms have an identical behavior with a hysteresis loop.

It has been found that the use of tapioca starch reduces the specific surface area and increases the sorption volume and pore diameter of the products. Studied samples have a similar adsorption structure because the adsorption isotherms are similar in shape and size. The pores in the cornstarch-based sample have the smallest diameter at their peak, 76.2 angstroms, while the use of maltodextrin and tapioca starch contributed to a slight increase in this indicator.

It has been proven that unpackaged products will actively absorb moisture during storage, so it is recommended to pack low-protein products in airtight packaging to extend the shelf life.

DOI: 10.24263/2225-2916-2023-33-34-3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КРОХМАЛЬНОЇ СИРОВИНИ НА СОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОБІЛКОВОГО ПЕЧИВА

М. Ю. Грицевіч,

В. В. Дорохович, д-р техн. наук

Національний університет харчових технологій

У статті описано дослідження впливу кукурудзяного, тапіокового крохмалю та мальтодекстрину на сорбційно-десорбційні властивості низькобілкового печива для хворих на фенілкетонурію.

Визначено вплив використаних рецептурних компонентів на сорбційний об'єм і діаметр пор досліджуваних зразків. Наведено ізотерми сорбції та десорбції, а також графіки розподілу пор за радіусом виробів, виготовлених відповідно до розроблених рецептурних композицій.

Визначено рівноважну вологість низькобілкового печива при вологості повітря 75%. Рівноважний вологовміст зразка на основі кукурудзяного крохмалю становив 11,5%, з додаванням мальтодекстрину — 12,4%, з внесенням мальтодекстрину й тапіокового крохмалю — 12,7%. Усі розроблені низькобілкові вироби полинають вологу з повітря, тому низькобілкове печиво рекомендовано пакувати в герметичну упаковку.

Ключові слова: сорбція, зберігання, гідроколоїди, рецептура.

Постановка проблеми. Харчування має ключове значення у здоров'ї людини. Існують захворювання, при яких необхідно пожиттєво дотримуватись дієти: целіакія, цукровий діабет, фенілкетонурія. З усіх зазначених захворювань найважче дотримуватись дієти при фенілкетонурії, оскільки при цьому захворюванні в організмі людини не відбувається метаболізм фенілаланіну, його аномально висока кількість накопичується в організмі людини, що призводить до ураження центральної нервової системи, розумової відсталості та неврологічного дефіциту. Хворим на фенілкетонурію необхідно пожиттєво обмежувати вміст білка в раціоні, оскільки фенілаланін входить до складу майже всіх природних білків [1, 2].

Розроблено низку рецептур низькобілкового печива, яке могли б споживати хворі на фенілкетонурію. У виробництві традиційного здобного печива застосовується сировина з відносно високим вмістом білка (яйця, борошно пшеничне, молокопродукти) [3]. При розробці рецептур низькобілкового печива ці компоненти було замінено на низькобілкову сировину: різні види крохмалів, мальтодекстрин, гідроколоїди. Відмінні структурні компоненти суттєво впливають на властивості низькобілкового печива. Дослідження впливу крохмальної сировини на властивості низькобілкового печива не було досліджено.

При розробленні нових видів борошняних кондитерських виробів, з метою збереження їх якості протягом усього гарантійного терміну зберігання, необхідно враховувати процеси, які відбуваються у виробі за цей час. До таких процесів відносяться: мікробіологічне псування, окиснення ліпідного комплексу та сорбційно-десорбційні властивості виробу.

При оцінці якості й термінів придатності харчових продуктів одним із визначальних фізико-хімічних показників є доступність води для розвитку мікроорганізмів, що називається активністю води. За даним показником класичне здобне печиво відноситься до виробів із низькою вологістю (a_w менше 0,65, вологість менше 12,0%), в яких активність мікроорганізмів пригнічена [4].

У [5] було проведено дослідження з визначенню впливу зшитого модифікованого крохмалю та ізоляту молочного білка на сорбційно-десорбційні процеси в збитому печиві. Встановлено, що внесення цих компонентів збільшує значення рівноважної вологості збитого печива — зразок печива з цими компонентами має рівноважну вологість 11%.

Відомо, що для класичного здобного печива властиве активне поглинання води з навколишнього середовища, через що спостерігається зміна його структури, втрата крихкості виробу [6]. У випадку поглинання води борошнаними кондитерськими виробами прищвидшуються процеси мікробіологічного псування, через це важливо визначити рівноважну вологість виробів. Тому виникає необхідність дослідження сорбційно-десорбційних властивостей розроблених зразків низькобілкового здобного печива для прогнозування їх поведінки під час зберігання.

Мета дослідження: визначити сорбційні і десорбційні властивості зразків низькобілкового печива на основі кукурудзяного крохмалю, кукурудзяного крохмалю із мальтодекстрином і комбінації кукурудзяного крохмалю з тапіоковим крохмалем та мальтодекстрином. Визначити рівноважну вологість готових виробів і зробити висновок щодо пакування та зберігання.

Матеріали і методи. Дослідження проводилося гравіметричним методом на сорбційно-вакуумній установці Мак-Бена [7].

Результати дослідження. Ізотерми адсорбції-десорбції водяної пари досліджуваними зразками печива представлені графічно на рис. 1, де a — кількість адсорбованої води, а P/P_s — відносний рівноважний тиск парів.

На основі результатів, представлених на рис. 1, можна відмітити, що ізотерми сорбції досліджуваних зразків печива мають сигмоподібну форму і за класифікацією БЕТ відповідають ізотермам II типу, для яких характерна полімолекулярна адсорбція. Сигмоподібна форма кривої є найпоширенішим типом ізотерми для харчових продуктів і характерна для матеріалів, що містять високомолекулярні речовини, серед яких є полісахариди. Для всіх зразків печива ізотерми сорбції-десорбції мають ідентичний характер з наявною петлею гістерезису. Варто відмітити, що всі ізотерми досліджуваних зразків мають близьку за значеннями висоту, що свідчить про схожі властивості розроблених видів печива поглинати воду.

Однак варто відмітити, що використання в рецептурі мальтодекстрину й тапіокового крохмалю призвело до підвищення сорбційних властивостей виробів. Згідно з [8] це пояснюється різницею у фізичній структурі крохмальних гранул і структурному розташуванні сорбованої води. Відомо [9], що крохмаль є сумішшю двох гомополісахаридів: лінійної амілози та розгалуженого амілопектину, а в молекулах полісахаридів спиртова група -ОН, яка розташована біля 6 атому карбону, що приєднує бокові ланцюги, є найбільш реакційноздатною. Відповідно, більшу кількість води приєднуватиме той крохмаль, який матиме в складі більшу частку розгалуженого амілопектину з більшою часткою реакційноздатних -ОН груп. Наявність у складі кукурудзяного крохмалю 20...28% амілози, а в тапіоковому крохмалі — 16—17% амілози і пояснює вищі сорбційні властивості останнього. Окрім того, зниження водопоглинальної здатності кукурудзяного крохмалю обумовлене адсорбованими на поверхні крохмалю краплинками жиром, що перешкоджає взаємодії молекул води з гідроксильними групами молекули крохмалю [10].

Також ці припущення підтверджуються дослідженнями з визначення сорбційних властивостей кукурудзяного, тапіокового крохмалю та мальтодекстрину. Встановлено, що в стані насичення (при $a_w=1,0$) ними поглинається 0,4 г/см³, 0,45 г/см³ та 0,53 г/см³ води відповідно.

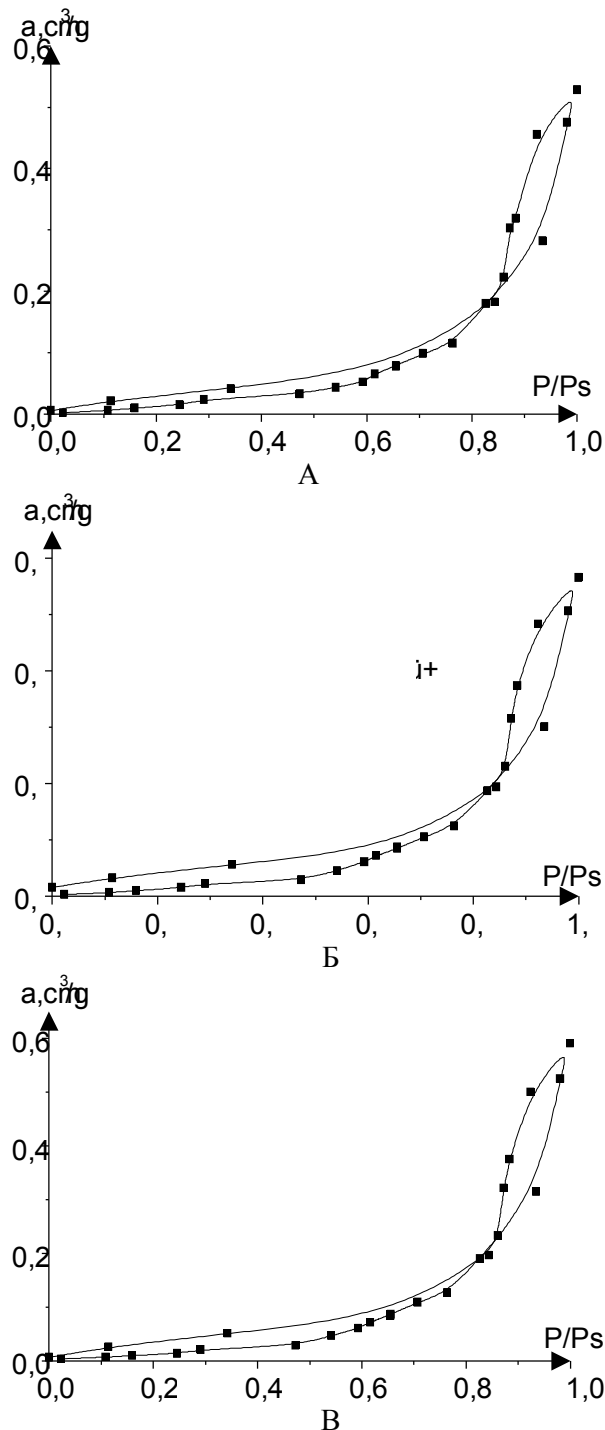


Рис. 1. Ізотерми адсорбції — десорбції води зразками низькобілкового печива на основі:
 А) кукурудзяного крохмалю; Б) комбінації кукурудзяного крохмалю та мальтодекстрину; В)
 комбінації кукурудзяного й тапіокового крохмалів і мальтодекстрину

З метою інтерпретації ізоTERM сорбції розроблених зразків низькобілкового печива запропоновано поділити їх на три зони: I зона — відповідає $a_w=0,00—0,25$, показує кількість адсорбованої води в моношарі; II зона — відповідає

$a_w=0,26—0,75$, показує кількість адсорбованої води в полішарі; III зона — відповідає $a_w=0,76—1,0$, показує кількість адсорбованої води в гігроскопічному стані [11].

Таблиця 1. Кількість адсорбованої води досліджуваними зразками низькобілкового печива

Зразок печива на основі	Кількість адсорбованої води, $\text{cm}^3/\text{г}$			Залишкова вода після десорбції, $\text{cm}^3/\text{г}$
	Перша зона $a_w = 0,00 \dots 0,25$	Друга зона $a_w = 0,26 \dots 0,75$	Третя зона $a_w = 0,76 \dots 1,0$	
Кукурудзяного крохмалю	0,0149	0,1001	0,4135	0,0052
Кукурудзяного крохмалю з мальтодекстрином	0,0155	0,1093	0,4410	0,0155
Кукурудзяного та тапіокового крохмалю з мальтодекстрином	0,0158	0,1135	0,4633	0,0063

Аналіз ізотерми сорбції показує, що для всіх розроблених зразків печива процес насичення мономолекулярного шару відбувається досить повільно. Ця область являє собою міцно зв'язану воду з ентальпією випаровування, значно вищою, ніж у чистої води. Типовим випадком є сорбція води на поверхні високогідрофільних біополімерів, таких як білки та полісахариди з утворенням водневих зв'язків. Вміст води теоретично являє собою адсорбцію першим шаром продукту молекул води.

Друга зона характеризується підйомом кривої адсорбції. Це можна пояснити тим, що після насичення всіх активних центрів молекули сорбата заповнюють майже весь вільний об'єм. Під впливом тиску відбувається розрив водневих і диполь-дипольних зв'язків у макромолекулах, формуючи нові центри сорбції води та призводячи до деградації полімеру. Цей процес спричиняє поступовий перехід від склоподібного до високоеластичного стану в області перегину ізотерми.

У цьому діапазоні активності води найменш сорбційну здатність проявляє зразок на основі кукурудзяного крохмалю — $0,1001 \text{ cm}^3/\text{г}$. Використання мальтодекстрину та його комбінації з тапіоковим крохмалем забезпечило підвищення водопоглинальної здатності на 9,2% та 13,4% відповідно. На нашу думку, це можна пояснити більш розгалуженою структурою тапіокового крохмалю, що, відповідно, сприятиме утворенню більшої кількості центрів сорбції води. Підвищення ж сорбційних властивостей низькобілкового печива з використанням мальтодекстрину можна пояснити наявністю, окрім високомолекулярних декстринів, молекул мальтози та глюкози, які при підвищенні води починають розчинятися, забезпечуючи при цьому проникнення води до центральних шарів зразка.

Така ж тенденція зберігається і при накопиченні води розробленими зразками у гігроскопічному стані, де сорбція супроводжується формуванням агрегатів молекул води (кластерів). Цей процес призводить до структурних змін і значного набухання полімерів крохмалю та крохмалепродукту. Так, для зразка на основі

кукурудзяного крохмалю кількість поглинутої води в цьому діапазоні становить 0,4135 см³/г, з додаванням мальтодекстрину — 0,4410 см³/г, з внесенням мальтодекстрину й тапіокового крохмалю — 0,4633 см³/г.

Аналізуючи отримані ізотерми, можна відмітити, що петля гістерезису охоплює весь інтервал рівноважних тисків пари та є однаковою для всіх видів печива і для всіх розроблених зразків. З рис. 1 видно, що ізотерми десорбції розміщені вище за ізотерми сорбції, що вказує на наявність хемосорбції, тобто після процесу десорбції у зразках залишається незначна частина адсорбованої води, яка хімічно зв'язана із продуктом.

Зважаючи на те, що для класичного здобного печива притаманна сорбція води з навколишнього середовища, для прогнозування поведінки низькобілкового печива при зберіганні необхідним є встановлення рівноважної вологості розроблених зразків печива за відносної вологості повітря, при якій необхідно зберігати продукцію згідно з вимогами нормативної документації. При відносній вологості повітря 75% рівноважний вологовміст зразка на основі кукурудзяного крохмалю становив 11,5%, з додаванням мальтодекстрину — 12,4%, з внесенням мальтодекстрину й тапіокового крохмалю — 12,7%. Маючи масову частку води виробів у діапазоні 6—8 %, можна зробити висновок, що за таких умов зберігання розроблені зразки печива будуть активно сорбувати воду з навколишнього середовища до моменту досягнення ними рівноважного стану, що провокуватиме погіршення органолептичних показників виробу та підвищить імовірність мікробіологічного псування. З цією метою, для збереження якості виробів протягом усього терміну зберігання, необхідно одразу після охолодження пакувати їх у водонепроникні пакувальні матеріали.

Важливими показниками, які характеризують кінетику адсорбційного процесу, є поверхневі властивості досліджуваних зразків, до яких відносяться значення питомої адсорбційної поверхні зразків (S), їх сорбційний об'єм пор (V_s) і середній діаметр пор низькобілкового печива (D). Ці значення були отримані на основі експериментальних ізотерм сорбції-десорбції за методом молекулярної теорії адсорбції парів Брунауера, Еммета і Теллера (метод БЕТ).

Згідно з даними, представленими на рис. 2, пори в зразку на основі кукурудзяного крохмалю у своєму піку мають найменший діаметр — 76,2 ангстрем, використання ж мальтодекстрину й тапіокового крохмалю сприяло певному підвищенню цього показника. Отже, використання тапіокового крохмалю сприятиме зниженню питомої поверхні та збільшенню сорбційного об'єму та діаметра пор виробів.

За класифікацією, прийнятою Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), пори діляться на три типи:

- мікропори — із шириною до 20 А;
- мезопори — із шириною від 20 до 500 А;
- макропори — із шириною більше 500 А.

Можна відмітити (табл. 2), що всі зразки печива мають мезопори, для яких характерна полімолекулярна адсорбція, яка зі збільшенням тиску закінчується капілярною конденсацією. Отримані результати корелюють зі значеннями рівноважної вологості зразків у всіх зонах ізотерм адсорбції.

Згідно з результатами, представленими в табл. 2 та на рис. 1, можна зробити висновок, що зразки мають схожу адсорбційну структуру, оскільки ізотерми

адсорбції подібні за формою та розмірами. Однак відмічене певне збільшення асорбованої води зразком із використанням тапіокового крохмалю, що, на нашу думку, можна пояснити його вищою комплексоутворюючою здатністю із молекулами води.

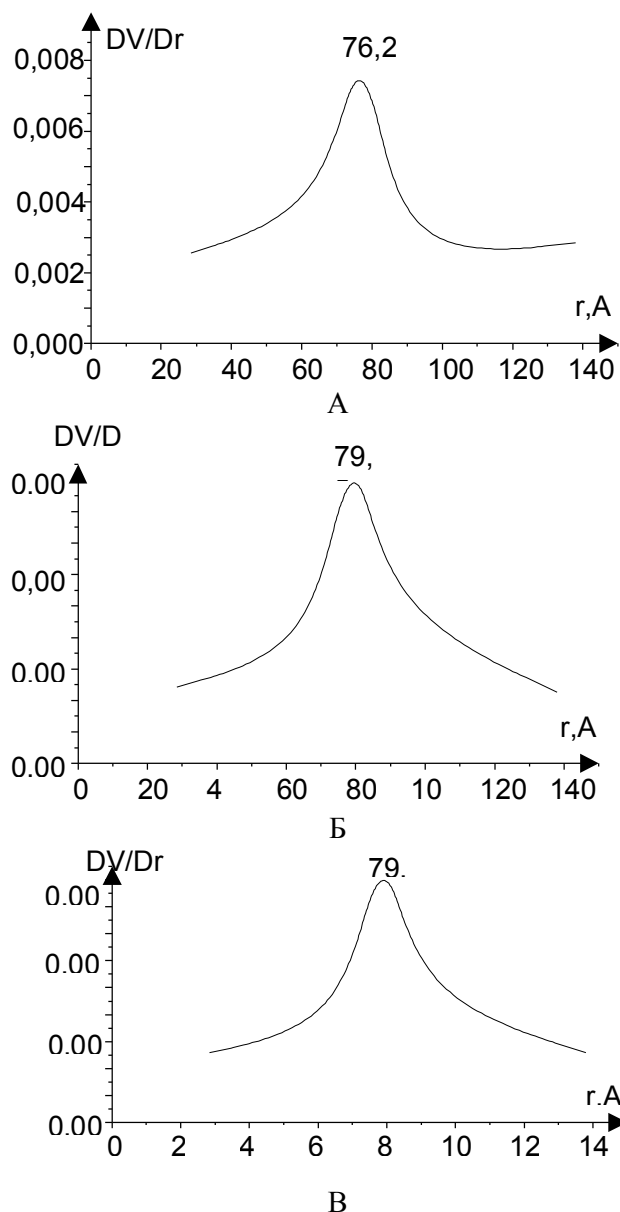


Рис. 2. Розподіл пор за радіусом у зразках низькобілкового печива на основі:

- А) кукурудзяного крохмалю; Б) комбінації кукурудзяного крохмалю та мальтодекстрину;
В) комбінації кукурудзяного й тапіокового крохмалів і мальтодекстрину

На основі вивчення поверхневих характеристик дослідних зразків низькобілкового печива можна відмітити, що відмінність середнього розміру пор буде впливати не лише на водопоглинальні властивості виробів, але й на структурні характеристики виробів, зокрема на їх крихкість.

Таблиця 2. Структурні характеристики зразків, які були зняті у парах води

Зразок печива на основі	S, м ² /г	Vs, см ³ /г	D, А	R ²
Кукурудзяного крохмалю	110	0,53	193	0,5008

Продовження таблиці 2

Кукурудзяного крохмалю з мальтодекстрином	111	0,57	205	0,5963
Кукурудзяного та тапіокового крохмалю з мальтодекстрином	101	0,59	233	0,7092

Примітка. S, м²/г — питома адсорбційна поверхня зразків (моношар); Vs, см³/г — сорбційний об'єм пор зразків (найбільша кількість води, яку може взяти зразок при 20 °С з тиском 17,54 ммрс); D, А — середній діаметр пор; R² — квадрат похибки розрахунку адсорбційної поверхні.

Висновки. Досліджено вплив кукурудзяного, тапіокового крохмалю та мальтодекстрину на сорбційно-десорбційні властивості низькобілкового печива для хворих на фенілкетонурію. За рахунок відсутності клейковини такі вироби також є безглютеновими і можуть споживатись хворими на целиацію. Ізотерми сорбції досліджуваних зразків печива мають сигмоподібну форму і за класифікацією БЕТ відповідають ізотермам II типу, для яких характерна полімолекулярна адсорбція. Виявлено, що використання тапіокового крохмалю сприятиме зниженню питомої поверхні та збільшенню сорбційного об'єму та діаметра пор виробів. При відносній вологості повітря 75% рівноважний вологовміст зразка на основі кукурудзяного крохмалю становив 11,5%, з додаванням мальтодекстрину — 12,4%, з внесенням мальтодекстрину й тапіокового крохмалю — 12,7%. Доведено, що при зберіганні незапаковані вироби будуть активно поглинати вологу, тому низькобілкові вироби рекомендовано пакувати в герметичну упаковку для продовження терміну зберігання.

ЛІТЕРАТУРА

- Chapter 8 Phenylketonuria (PKU) / D. Wahlsten, Academic Press, 2019. 91—103 с.
- Van Wegberg, A. I. The complete European guidelines on phenylketonuria: Diagnosis and treatment. / A. Van Wegberg, A. MacDonald, K. Ahring, A. Bélanger-Quintana, N. Blau, A. Bosch, ..., F. Van Spronsen // Orphanet Journal of Rare Diseases. 2017. Issue 12(1). P. 1—56.
- Технологія та лабораторний практикум кондитерських виробів і харчових концентратів: навч. посіб. / за ред. проф. А. М. Дорохович і проф. В. М. Ковбаси. К.: Фірма «ІНКОС», 2015. 632 с.
- Оболкіна, В. Як продовжити термін зберігання борошняних кондитерських виробів / В. Оболкіна, Н. Алексеєнко // Світ продуктів. 2019. №4. С. 26—28.
- Петренко, М. М. Удосконалення технології та рецептурного складу зтяжного печива з урахуванням вимог геродієтики: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.18.01 / Петренко Микола Миколайович; НУХТ. К., 2018. 24 с.
- Бабіч О. В. Розроблення технології «безглютенового» печива для хворих на целиацію: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Бабіч Оксана Вікторівна; НУХТ. К., 2006. 20 с.
- Sylchuk, T. Sorption properties of bread based on oatmeal / T. Sylchuk, V. Tsyrlukova, V. Zuiko, A. Riznyk // Ukrainian Food Journal. 2021. №10(3). С. 361—374.
- Hellman, N. Starch granule swelling and water vapor sorption / N. Hellman, T. Boesch, E. Melvin. // Journal of the American Chemical Society, №74(2), P. 348—350.
- Технології крохмалю і крохмалепродуктів: підручник / О. В. Грабовська; Національний університет харчових технологій. Київ: НУХТ, 2019.
- Грищенко, А. М. Технологічні властивості безглютенових видів сировини / А. М. Грищенко, В. І. Дробот // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. 2014. Т. 1, Вип. № 46. С. 162—166.
- Дзигар О. О. Удосконалення технології крекерів з додаванням поліпшувача протеолітичної дії, амарантового борошна та пряно-ароматичної сировини / Дзигар Ольга Олександрівна; НУХТ. К., 2021. 20 с.