

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРИБОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Дифференциально-термическим анализом изучен характер связи влаги с определением участков, на которых осуществляется изменение составляющих компонентов грибов при повышении температуры. Определены температурные зоны, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией связи.

Дифференциально-термический анализ эффективно используется для получения информации о кинетике процесса термолиза различных пищевых продуктов. Сушка грибов является одной из важнейших стадий технологического процесса производства пищевых концентратов. От режима сушки грибов зависят пищевая ценность и качественные показатели готовой продукции, являющиеся результатом структурно-механических, биологических и физико-химических преобразований веществ.

Технологические режимы сушки грибов зависят от содержания в них воды [1]. Для эффективной реализации процесса сушки грибов необходимо изучить характер связи влаги с определением участков, на которых осуществляется преобразование веществ при повышении температуры.

Установлено существенное влияние технологических режимов на изменения углеводов, денатурацию белка, окисление липидов, изменение витаминов и органических кислот [2]. Процесс сушки грибов включает сложные реакции преобразования веществ, в каждой из которых можно выделить следующие стадии: подвод теплоты к поверхности, влагоперенос по объему продукта и биохимические реакции его компонентов.

Лимитирующей стадией, определяющей скоростью осуществления сложных реакций, является внутренняя диффузия влаги в продукте. Поэтому задача оценки реакционной способности и определения кинетических параметров может быть поставлена на основе построения надежных кинетических моделей, отражающих особенности реализации процесса сушки грибов во времени [4].

В качестве объекта исследования использовали частицы грибов шампиньоны и вешенок с овальным поперечным сечением и размерами $1,0 \times 2,0 \times 10,0$ мм, которые предварительно отсортировывали с целью выравнивания гранулометрического состава и обеспечения однородности структуры продукта.

Исследование закономерностей теплового воздействия на исследуемые виды грибов осуществляли методом неизотермического анализа на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдей» в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева $3^\circ \text{C}/\text{мин}$. до 300°C [3].

Исследования осуществляли в кварцевых тиглях с общей массой навески для образца гриба шампиньоны – 510 мг и грибы вешенки – 580 мг. В качестве эталона использовали Al_2O_3 , прокаленный до 2800°C . Применяемые для количественной обработки методом неизотермической кинетики термоаналитические кривые одновременно регистрируют изменения температуры, массы образца, скорости изменения температуры или энтальпии и изменения массы (кривые TA , TG , DTA и DTG). Регулирующее устройство давало возможность равномерного нагревания печи, а достижение линейности программы нагрева печи обеспечивало воспроизводимость кривых TA , TG , DTA и DTG .

Выбор режимов записи дериватограмм определялся с учетом методики [3]. Были выбраны следующие режимы снятия дериватограмм: чувствительность гальванометра DTA – $1/10$; чувствительность гальванометра DTG – $1/5$; чувствительность гальванометра TG – 500 мг; скорость изменения температуры нагрева печи – $3^\circ \text{C}/\text{мин}$; максимальная температура нагрева 300°C .

В процессе сушки грибы претерпевают значительные физико-химические изменения [2], в результате которых высвобождается вода, определяющая характер протекающих внутри продукта преобразований веществ. За счет испарения влаги и разложения углеводов, клетчатки и других органических соединений их масса снижается в интервале 80...92%. Стенки клеток грибов состоят из плотного слоя фунгина (заменяющего клетчатку), трудно поддающегося разрушению при тепловой обработке. При сушке происходит ослабление прочности структуры вследствие частичного гидролиза клетчатки, гемицеллюлозы и других сложных углеводов, из которых состоят стенки клеток и межклеточные пе-

регородки. Изменениям подвергаются и органические кислоты.

Количественную оценку форм связи влаги в продукте осуществляли по экспериментальным кривым (рис. 1, 2), полученным методом термогравиметрии. На кривой изменения температуры TA по зависимости $(-lg\alpha)$ от величины $10^3/T$, приведенной ниже (рис. 4), определены участки, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией влаги: AB – нагрев и удаление слабосвязанной воды, BC – разрушение связи «вода-вода», CD – удаление адсорбционно связанной влаги и частичное разложение вещества, DE – разложение вещества с выделением газообразных составляющих и удаление химически связанной влаги.

Участок кривой изменения массы, соответствующий процессу дегидратации, преобразовывали в зависимость степени изменения массы или превращения вещества от температуры. Для этого через каждые 5°C на кривой TG при определенных значениях температуры находили изменение массы m_i образца, соответствующее массовой доле высвобождающейся воды при температуре T_i . Степень изменения массы (α) рассчитывали как отношение массы m_i к общей массовой доле воды, содержащейся в продукте (m), определяемой из кривой TG в конце процесса дегидратации. Полученная кривая TG в координатах « $\alpha - T$ » имеет S-образный вид, отражающий сложный характер взаимодействия воды и сухих веществ грибов, и предполагает различие в скорости высвобождения воды на разных участках данной кривой (рис. 3). Следовательно, кривые зависимости степени превращения компонентов грибов от температуры позволяют изучить различные, кинетически неравноценные формы связи влаги и предполагают разную скорость дегидратации.

Зависимость степени изменения массы α от температуры T (рис. 3) в интервале температур для грибов – $298...473\text{ K}$ характеризуется небольшим ($\alpha \leq 0,1$) индукционным периодом, связанным с наличием лимитирующей стадии внешнедиффузионного торможения. Затем происходит ускорение и монотонное возрастание степени превращения $0,1 < \alpha \leq 0,9$, которое отражает значительное изменение массы, связанное с высвобождением воды. Дальнейший нагрев продуктов ($\alpha > 0,9$) способствует повышению термического разложения веществ грибов. Данный вывод подтверждается видом кривых TA , DTA и DTG (рис. 1, 2): совмещение минимума на

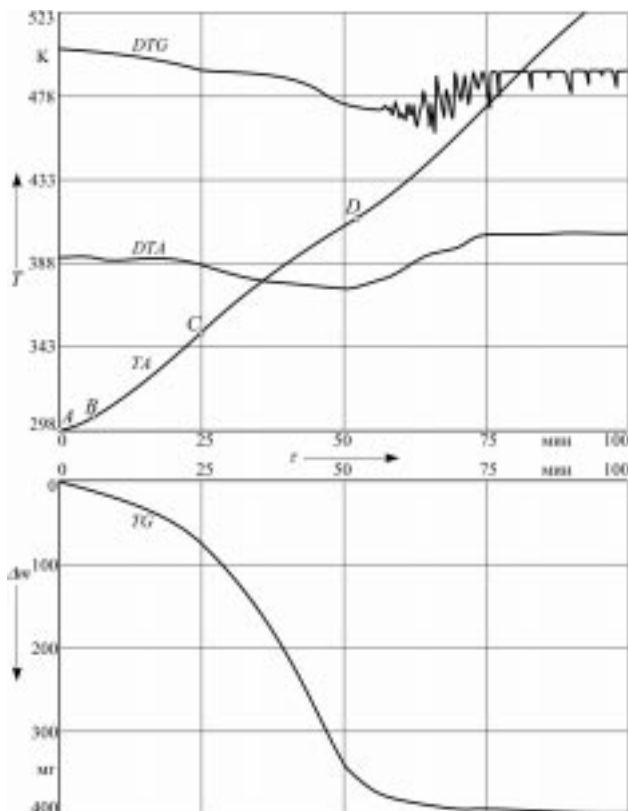


Рисунок 1. Дериватограмма грибов шампиньонов.

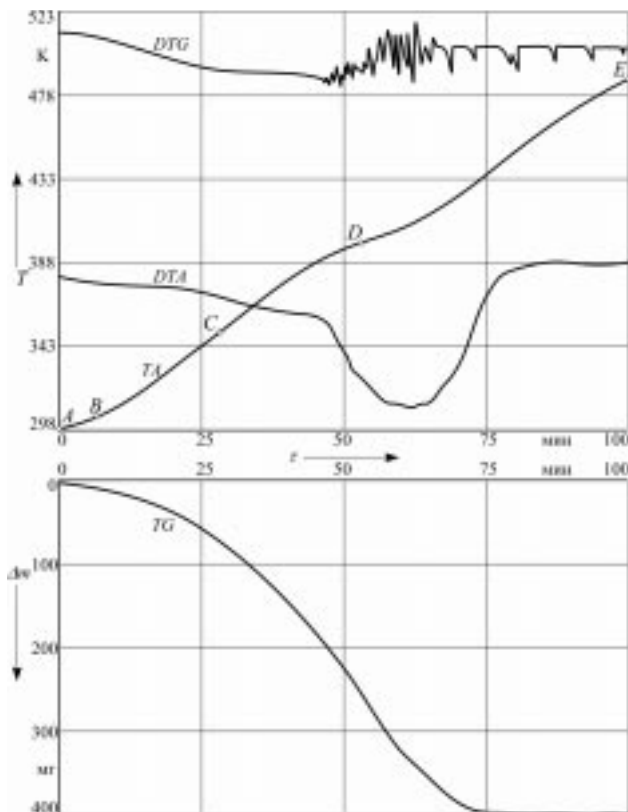


Рисунок 2. Дериватограмма грибов вешенков.

кривой DTA и точки перегиба на кривой TA при 410 К как для шампиньонов, так и для вешенок и несовпадение его с минимумом кривой DTG .

Для получения данных о механизме влагоудаления на основе полученных кривых, определения температурного интервала и массовой доли влаги, десорбированной примерно с оди-

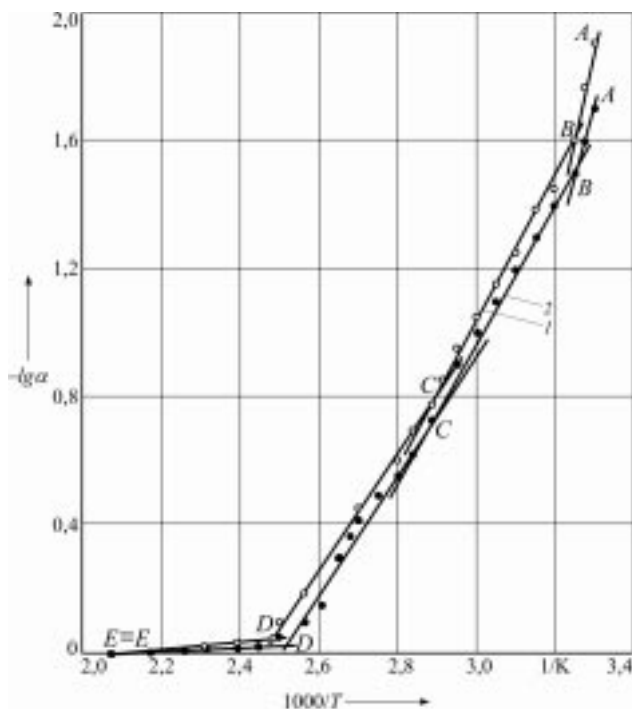


Рисунок 3. Зависимость степени α от температуры T для исследуемых видов грибов: 1 – шампиньоны; 2 – вешенки.

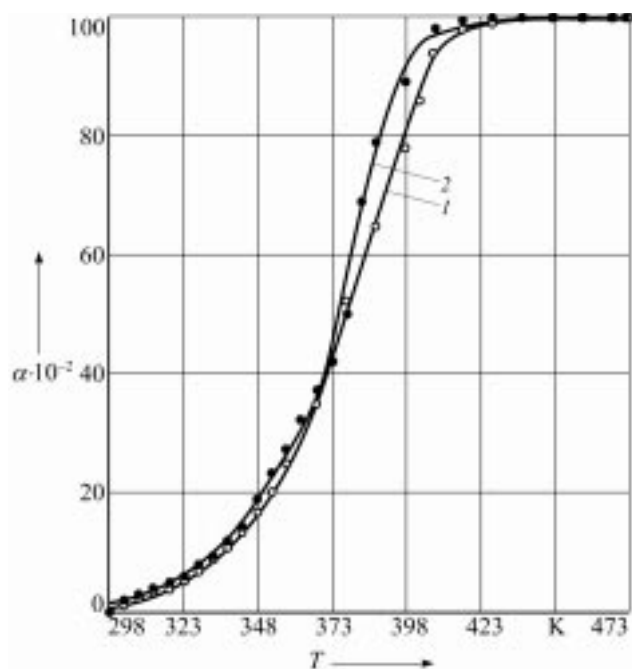


Рисунок 4. Зависимость $-\lg \alpha$ от величины $10^3/T$ для исследуемых видов грибов: 1 – шампиньоны; 2 – вешенки.

наковой скоростью, использовали кривую в координатах « $(-\lg \alpha) - (10^3/T)$ ». Зависимость $(-\lg \alpha)$ от величины $(10^3/T)$ (рис. 4) выполнена для интервала 298...473 К. На кривых (рис. 4) отчетливо видны четыре линейных участка для каждого из исследованных видов грибов, что свидетельствует о ступенчатом выделении воды или продуктов реакции. При температуре до 303...305 К происходит нагрев и удаление слабосвязанной воды, находящейся в межпоровом пространстве грибов. При температуре 308...310 К осуществляется разрушение связи «вода – вода», а при 347...353 К удаляется адсорбционно связанная влага и происходит частичное разложение вещества. В интервале температур для грибов шампиньонов – 403...473 К и грибов вешенок – 395...473 К наблюдается разложение веществ с выделением газообразных составляющих и начало удаления химически связанной воды. Каждой из ступеней дегидратации соответствует процесс выделения воды с различной энергией связи. Кривые изменения массы исследуемых продуктов при температуре 417...422 К имеют характерную точку перегиба, показывающую изменение механизма деструкции.

Дериватограммы шампиньонов и вешенок (рис. 1, 2) имеют характеристические температуры ступеней гидратации, деструкции веществ и температурные интервалы устойчивости промежуточных соединений, определяемые пиками эндотермических эффектов, сопровождающихся испарением влаги и отделением газообразных фракций (табл. 1).

На кривых DTA наблюдаются значительные эндотермические минимумы при температуре 410 К (табл. 1, рис. 1, 2), которые соответствуют максимальной скорости дегидратации продуктов и сопровождаются интенсивной потерей массы образца, а также связаны с преобразованием веществ грибов и значительным выделением газообразных фракций.

Рассмотрим более подробно виды связи влаги в исследуемых видах грибов. На первой стадии (участок AB кривых 1, 2 на рис. 4), при температуре до 303...305 К, происходит нагрев и удаление «свободной» воды (механически и осмотически связанной влаги), имеющей невысокую энергию связи с продуктом. Высвобождается вода, образующая ажурную сетку из ассоциатов молекул воды, связанных между собой водородными связями [1]. При этом десорбция капиллярной воды характеризуется более низкими величинами энергии активации по срав-

Таблица 1. Кинетические температурные характеристики процесса

Кинетические характеристики процесса	Грибы «Шампиньоны»	Грибы «Вешенки»
Температура начала эндотермического эффекта, К	343...355	342... 358
Температура пика эндотермического эффекта, К	410	410
Температура окончания эндотермического эффекта, К	463...473	445...455

Таблица 2. Структурные изменения в грибах при нагревании

Структурные изменения	Температурные характеристики грибов, Т, К	
	«Шампиньоны»	«Вешенки»
Извлечение основной массы влаги	(343...355)...(466...473)	(342...358)...(445...455)
Удаление последней молекулы воды при завершении нагревания	538	495
Начало деструкции веществ продукта	417...422	417...422

нению с водой, высвобождающейся на второй ступени процесса.

Содержание белка в шампиньонах и вешенках составляет соответственно 26,5% и 24,3%. В процессе нагрева часть осмотически и иммобилизованно связанной влаги, удерживаемой в замкнутых ячейках белковых мицелл, высвобождается при разворачивании их полипептидных цепей при температуре испарения адсорбционно связанной влаги в результате нарушения мицеллярных и гидрофобных взаимодействий белков и углеводов с водой [2].

Вода, выделяющаяся на второй ступени (промежуточная), образует несколько последующих слоев молекул, более прочно связанных с продуктом (участок *BC* кривых 1, 2 на рис. 4). Данные молекулы испытывают влияние активных групп сухих веществ и обладают более искаженной структурой по сравнению с водой в объеме [5].

В интервале температур около 347...353 К завершается удаление физико-механически связанной воды и начинается высвобождение незначительного количества слабосвязанной адсорбционной влаги внешних полимолекулярных слоев внутри продукта и частичное разложение вещества, а с температуры 417...422 К наблюдается деструкция веществ.

Отклонение дифференциальной термической кривой для каждого из продуктов (рис. 1, 2) от базовой линии в области температур для грибов шампиньонов 343...355 К и грибов вешенок 342...358 К обусловлено эндотермическим эффектом в результате десорбции жидкости из продукта при его нагревании. Эффект на кривой *DTA* сопровождается изменением массы (кривая *TG*) и эффектом на кривой *DTG*, что позволяет определить начало и окончание изменения энтальпии [5].

Эндотермический эффект при температуре 410 К, сопровождающийся окончанием интенсивной потери массы, соответствует высвобождению молекул воды с физико-химической связью и удалению газообразных фракций. При температуре грибов шампиньонов свыше 403...473 К и грибов вешенок 395...473 К наблюдается начало распада веществ данных продуктов. С повышением температуры свыше 473 К пикообразные кривые *DTG* обусловлены значительной деструкцией веществ, что отмечается и на кривой *TG* при снижении массы образцов, с последующим обугливанием продуктов. Общая потеря массы составляет при нагревании: шампиньоны – 78,43% до температуры 538 К, вешенки – 68,96% до температуры 495 К (табл. 2).

Третья ступень дегидратации (участок *CD* кривых 1, 2 на рис. 4) соответствует удалению сильносвязанной воды, гидратирующей активные группы сухих веществ.

На четвертой ступени (участок *DE* кривых 1, 2 на рис. 4) завершается преобразование и разрушение структуры углеводов и органических кислот.

Таким образом, анализ полученных данных позволил выделить четыре периода дегидратации воды и преобразования сухих веществ при термическом воздействии на грибы, а также выявить температурные зоны, которые соответствуют высвобождению влаги с различной формой и энергией связи.

Список использованной литературы:

1. Вода в пищевых продуктах / Под ред. Р.Б. Дакуорта. – Пер. с англ. – М.: Пищевая промышленность, 1986.
2. Жук Ю.Т. Консервирование и хранение грибов (биохимические основы). – М.: Легк. и пищ. пром-сть, 1982. – 144 с.
3. Дериватограф системы «Паулик-Паулик-Эрдей» // Теоретические основы. – Будапешт: Венгерский оптический завод, 1974.
4. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. – М.: Наука, 2002. – 156 с.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа // Пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 526 с.