

УДК 637.3.04:543.573

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМ СВЯЗИ ВЛАГИ В ПОЛУТВЕРДЫХ СЫРАХ

М.А. Брюханов, В.А. Ермолаев\*, Н.Г. Третьякова

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт  
пищевой промышленности (университет)»,  
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

\*e-mail: ermolaevvla@rambler.ru

Дата поступления в редакцию: 15.10.2015

Дата принятия в печать: 05.11.2015

В процессе сушки пищевых продуктов происходит целый ряд физико-химических, биологических и структурно-механических преобразований, которые следует учитывать при разработке соответствующих технологий обезвоживания, что обуславливает необходимость в анализе форм связи влаги в материале. Данная работа посвящена исследованию форм связи влаги в пищевых продуктах. В качестве объекта исследования были выбраны полутвердые сыры следующих марок: «Голландский», «Костромской» и «Пошехонский». Для анализа форм связи влаги использовался метод дифференциально-термического анализа. С помощью термогравиметрии получены графики зависимости массы и изменения массы по температуре нагрева исследуемых образцов в процессе термической обработки. По дериватограмме полутвердых сыров обнаружены характерные температурные участки ступеней дегидратации, интервалы устойчивости промежуточных соединений, а также ступени деструкции веществ, которые определяются пиками эндотермических реакций, характеризующихся интенсивным испарением влаги и выделением газообразных соединений. По полученным данным рассчитана зависимость степени превращения вещества от температуры нагрева. Проанализирована кинетика дегидратации полутвердых сыров. Установлены температурные интервалы, соответствующие ступеням дегидратации и деструкции веществ. Обнаружено, что наибольшая часть влаги в исследуемых сырах: от 60,3 % («Пошехонский») до 69,7 % («Костромской») приходится на свободную влагу. Для сыра «Голландский» извлечение основной массы влаги наблюдается на температурном участке 73÷172 °С. Для сыров «Костромской» и «Пошехонский» температурные диапазоны лежат в пределах 78÷196 °С и 94÷242 °С соответственно. Температура, при которой начинается процесс деструкции веществ, составляет 178, 192 и 211 °С соответственно для сыров «Голландский», «Костромской» и «Пошехонский». Представленные результаты исследований могут быть полезны работникам научной сферы и пищевой промышленности.

Полутвердые сыры, формы связи влаги, термогравиметрия, неизотермический анализ

## Введение

Во всех продуктах растительного и животного происхождения присутствует влага, содержание которой обуславливает их органолептические характеристики, а также степень устойчивости при хранении. Влага, присутствующая в продуктах связана с сухим скелетом, причем с различной энергией и формой связи. Существует ряд различных классификаций форм связи влаги, в табл. 1 приведены некоторые из них.

Таблица 1

Классификации форм связи влаги [1, 2]

Автор классификации	Группа		
	1	2	3
Ребиндер	Физико-механическая связь	Физико-химическая связь	Химическая связь
Думанский	Свободная вода	Диффузный слой воды	Адсорбционный слой воды
Ридель	Свободная вода		Связанная вода
Рей	Свободная вода	Адсорбционная вода	Кристаллизационная вода
Люйе	Метаболическая вода	Жизненная вода	Незамерзающая вода

Из представленных классификаций форм связи влаги широкое распространение получила классификация П.А. Ребиндера, учитывающая как природу образования различных форм, так и их энергию связи. Данная классификация может с успехом применяться для коллоидных капиллярно-пористых тел, которыми являются большинство пищевых продуктов. Ряд исследователей используют упрощенную классификацию форм связи влаги, основанную на двух группах: свободной и связанной влаги. В коллоидных системах свободная влага соответствует первой фазе механизма взаимодействия воды с коллоидом и представляет собой «межмицеллярную» жидкость, которая обладает известными свойствами воды [2]. Связанная влага в отличие от свободной более прочно адсорбирована на поверхности мицелл, она труднее испаряется и хуже проявляет свойства растворителя.

Количественная дифференциация влаги в продуктах, в том числе в сырах, необходима при физико-химических исследованиях продукта в обычном состоянии и при его различных изменениях в процессе термического воздействия, например при сушке [3]. В последнем случае происходит целый ряд сложных процессов, оказывающих влияние на

структуру сухого материала, что в конечном итоге сказывается на органолептических и физико-химических показателях продукта.

Таким образом, анализ форм связи влаги в продукте является необходимым для качественной реализации различных процессов технологической обработки. Для исследования кинетики процесса термолиты пищевого сырья, в том числе для полутвердых сыров, может использоваться метод дифференциально-термического анализа. В процессе термического воздействия в продукте наблюдаются существенные физико-химические изменения, в ходе которых происходит высвобождение влаги, содержащейся в продукте, что определяет характер протекающих внутри него трансформаций. Вследствие испарения влаги, разложения клетчатки, сахаров и других органических веществ масса продукта снижается [4]. Такие задачи, как оценка реакционной способности и установление кинетических характеристик, могут быть с успехом решены за счет построения соответствующих моделей, отражающих особенности процесса обезвоживания капиллярно-пористых тел, к которым относятся сыры [5].

Метод термогравиметрии с успехом применялся многими исследователями для анализа форм связи влаги в пищевых продуктах. А.А. Майоровым с помощью данного метода была определена энергия связи воды в сырной массе на различных этапах производства сыра [6]. Способом термического анализа проводились исследования форм связи влаги семян гречихи [7], свекловичного жома [8], в муке из зерна тритикале [9] и т.д.

Целью настоящей работы являлось выявление различных форм связи влаги в полутвердых сырах.

#### Объекты и методы исследований

В качестве объектов исследований были выбраны полутвердые сыры следующих марок: «Голландский», «Костромской» и «Пошехонский». В табл. 2 приведены данные по содержанию влаги и жира в данных полутвердых сырах.

Таблица 2

Содержание влаги и жира в полутвердых сырах [2]

Марка сыра	Массовая доля, %	
	жира в сухом веществе, не менее	влаги, не более
Голландский	45–50	43–44
Костромской	45	44
Пошехонский	45	42

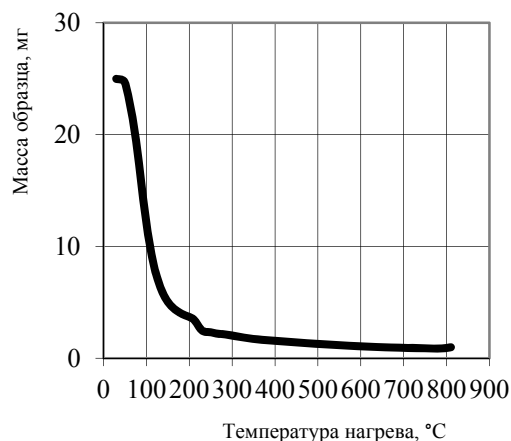
Опыты по исследованию форм связи влаги в полутвердых сырах проводились с использованием неизотермического анализа на дериватографе METTLER TOLEDO TGA/SDTA 851. Нагрев навески объекта исследования массой порядка 25 мг осуществлялся в воздушной атмосфере в кварцевом тигле при температуре от 30 до 900 °С. Количественная оценка форм связи влаги в полутвердых сырах осуществлялась путем анализа полученных экспериментальных зависимостей. Для обработки полученных графиков использовался программный пакет MS Excel.

#### Результаты и их обсуждение

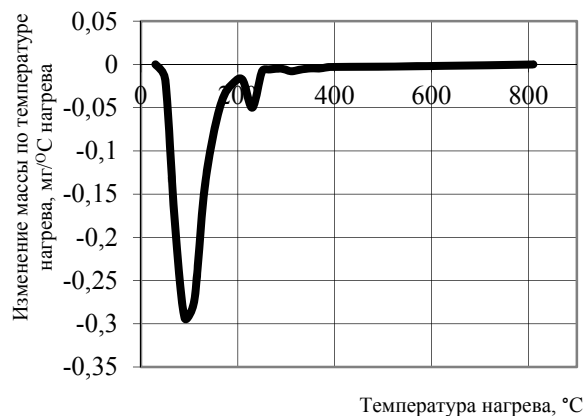
В ходе нагрева навески исследуемых образцов полутвердых сыров определялась масса и изменение массы по температуре нагрева, полученные методом термогравиметрии. Соответствующие графики для сыра «Голландский» представлены на рис. 1.

Дериватограмма полутвердых сыров имеет характерные температурные участки ступеней дегидратации, интервалы устойчивости промежуточных соединений, а также ступени деструкции веществ, которые определяются пиками эндотермических реакций, характеризующихся интенсивным испарением влаги и выделением газообразных соединений [10].

При нагреве образцов полутвердых сыров наблюдалось постоянное снижение массы, которое начиналось при температуре порядка 50 °С и завершилось при температуре 700–800 °С. На графике изменения массы наблюдаются два характерных пика: для сыра «Голландский» – на температурном интервале 63–172 °С и на температурном интервале 178–246 °С. Для сыра «Костромской» эти пики соответствуют температурным интервалам от 65 до 186 °С и от 192 до 230 °С, для сыра «Пошехонский» – соответственно от 68 до 187 °С и от 211 до 249 °С. Данные пики соответствуют двум процессам, сопровождающимся потерей массы: первый пик характеризует ступень дегидратации, второй – ступень деструкции веществ.



а



б

Рис. 1. Зависимость массы (а) и изменения массы по температуре нагрева (б) сыра «Голландский»

Для сыров «Голландский», «Костромской» и «Пошехонский» пики эндотермического эффекта лежат в температурных интервалах 73÷202 °С, 76÷238 °С и 80÷282 °С и соответствуют наибольшей скорости разложения вещества, при которых наблюдается наиболее интенсивная потеря массы исследуемого образца.

Для оценки массы кинетически неравноценных молекул воды в веществе использовался неізотермический анализ экспериментальных графиков изменения массы образцов. Для этого выбрали участок на графике изменения массы образца по температуре нагрева (рис. 1б), который соответствовал первому пику, и рассчитали зависимость степени превращения вещества от температуры нагрева.

Степень превращения вещества определялась по следующей формуле:

$$a = \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\max}}, \quad (1)$$

где  $\Delta m_i$  – изменение массы образца к данному моменту;  $\Delta m_{\max}$  – изменение массы образца за весь период.

Графики зависимости степени превращения вещества от температуры нагрева для сыра «Голландский» представлены на рис. 2.

График, представленный на рис. 2, отражает характер взаимодействия влаги и сухих веществ в полутвердом сыре. Из полученного графика следует, что на различных этапах нагрева вещества наблюдается различная скорость дегидратации, которая меняется по определенной закономерности.

Для того чтобы рассмотреть более подробно формы связи влаги в полутвердых сырах, была построена зависимость величины  $(-lga)$  от значений  $1000/T$ , представленная на рис. 3 на примере сыра «Голландский». На данном графике выделяются три участка, на которых происходит удаление влаги с различной формой связи.

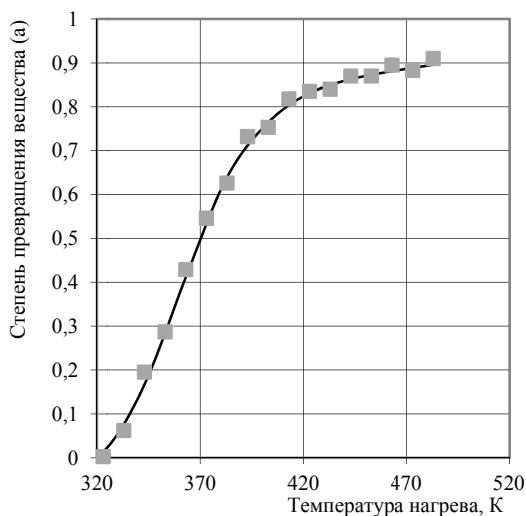


Рис. 2. Зависимость превращения вещества от температуры нагрева для сыра «Голландский»

В процессе нагревания сыра «Голландский» со скоростью подъема температуры 10 К/мин до температуры 365 К (92 °С) наблюдается удаление влаги с физико-химической связью и осмотически связанной влаги. В процессе дальнейшего нагревания сыра «Голландский» до температуры 394 К (121 °С) происходит удаление адсорбционно-связанной влаги. Свыше указанной температуры в сыре «Голландский» происходит завершение сильно связанной адсорбционной влаги, участвующей в гидратации активных групп сухих веществ [2]. При температуре 121 °С в исследуемом продукте наблюдается наибольшая скорость удаления влаги.

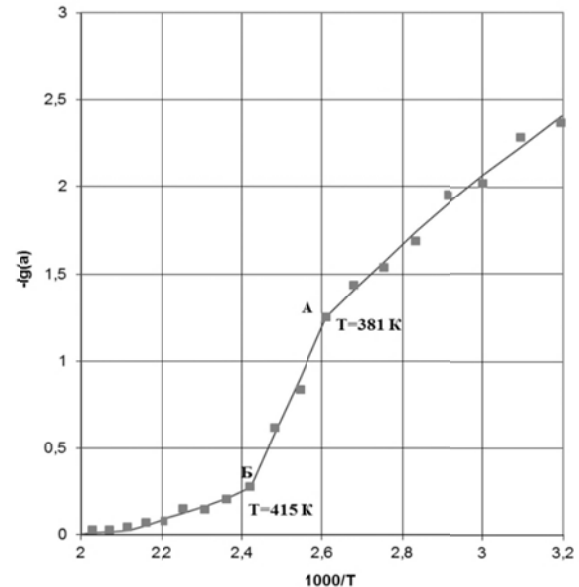


Рис. 3. Зависимость величины  $(-lga)$  от значений  $1000/T$  при нагревании сыра «Голландский»

В табл. 3 приведены результаты анализа кинетики дегидратации всех исследуемых полутвердых сыров.

Таблица 3

Кинетика дегидратации полутвердых сыров

Номер ступени дегидратации	$\Delta T, ^\circ C$	Степень превращения вещества (a)	Массовая доля удаляемой влаги, %
Голландский			
1	63÷108	0÷0,626	62,6
2	108÷142	0,626÷0,821	19,5
3	142÷172	0,821÷1,0	17,9
Костромской			
1	65÷112	0÷0,697	69,7
2	112÷156	0,697÷0,870	17,3
3	156÷186	0,870÷1,0	13,0
Пошехонский			
1	68÷115	0÷0,603	60,3
2	115÷152	0,603÷0,852	24,9
3	152÷187	0,852÷1,0	14,8

Представленные данные в табл. 3 свидетельствуют о том, что наибольшая часть влаги в исследуемых сырах: от 60,3 % («Пошехонский») до

69,7 % («Костромской») приходится на свободную влагу. Для сыра «Голландский» извлечение основной массы влаги наблюдается на температурном участке 73÷172 °С. Для сыров «Костромской» и «Пошехонский» температурные диапазоны лежат в пределах 78÷196 °С и 94÷242 °С соответственно. Температура, при которой начинается процесс деструкции веществ, составляет 178, 192 и 211 °С соответственно для сыров «Голландский», «Костромской» и «Пошехонский».

Если брать за основу классификацию Ребиндера, то на первой ступени дегидратации происходит удаление влаги с физико-механической и физико-

химической связью, а на второй и третьей ступени – удаление химически связанной влаги. Если использовать упрощенную классификацию Риделя, то первая ступень соответствует удалению свободной влаги, а вторая и третья – связанной.

Таким образом, были определены периоды дегидратации воды и деструкции сухих веществ при термической обработке полутвердых сыров, установлены температурные интервалы, на которых происходит высвобождение влаги с различной формой связи. Представленные результаты исследований могут быть полезны работникам научной сферы и пищевой промышленности.

#### Список литературы

1. Физико-технические основы холодильной обработки пищевых продуктов / Г.Д. Аверин, Н.К. Журавская, Э.И. Каухчешвили [и др.]; под ред. Э.И. Каухчешвили. – М.: Агропромиздат, 1985. – 255 с.
2. Ермолаев, В.А. Теоретическое обоснование и практическая реализация технологии сухого сырного продукта: дис. ... д-ра техн. наук: 05.18.04 / Ермолаев Владимир Александрович. – Кемерово, 2013. – 328 с.
3. Влияние тепловой обработки на формы связи влаги в рыбно-печеночно-растительных системах / Н.С. Родионова, И.В. Кузнецова, Н.П. Зацепилина, Л.Э. Глаголева // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2010. – № 3. – С. 76–78.
4. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
5. Шишацкий, Ю.И. Исследование форм связи влаги со свекловичным жомом методом неизотермического анализа / Ю.И. Шишацкий, Е.С. Бунин, Е.И. Голубятников // Вестник ВГУИТ. – 2013. – № 1. – С. 14–16.
6. Майоров, А.А. Исследование энергии связи воды в сырах термогравиметрическим методом / А.А. Майоров, И.М. Мироненко, В.Н. Чанов // Современные методы анализа состава и свойств молочного сырья и готовой продукции в маслodelии и сыроделии: сб. науч. тр. – Углич, 1987. – С. 13–17.
7. Исследование форм связи влаги семян гречихи методом термического анализа / С.Т. Антипов, А.В. Журавлев, А.В. Бородкина, А.Ю. Баранов // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 2 (56). – С. 25–27.
8. Исследование форм связи влаги со свекловичным жомом методом неизотермического анализа / Ю.И. Шишацкий, Е.С. Бунин, Е.И. Голубятников, И.В. Кузнецова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 1 (55). – С. 14–16.
9. Перегончая, О. Исследование форм связи влаги в муке из зерна тритикале методами термического анализа / О. Перегончая, Т. Тертычная // Хлебопродукты. – 2009. – № 10. – С. 52–54.
10. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, С.Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова. – СПб.: ГИОРД, 2001. – 592 с.

## RESEARCH ON FORMS OF MOISTURE LINKS IN SEMI-HARD CHEESES

**M.A. Bryukhanov, V.A. Ermolaev\*, N.G. Tretyakova**

*Kemerovo Institute of Food Science  
and Technology (University),  
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia*

*\*e-mail: ermolaevvla@rambler.ru*

*Received: 15.10.2015*

*Accepted: 05.11.2015*

In the course of drying of foodstuffs, a number of physical and chemical, biological, structural and mechanical transformations take place. They should be considered when developing appropriate technologies of dehydration that causes a need for the analysis of forms of moisture links in the material. This work is devoted to research on forms of moisture links in foodstuffs. As the object of the research, semihard cheeses of the following brands were chosen: «Gollandsky», «Kostromskoy» and «Poshekhonsky». To analyze the forms of moisture links the method of the differential thermal analysis was used. By means of thermogravimetry the graphs of dependence of weight change and rate of weight change on the temperature of heating of the studied samples in the course of heat treatment were obtained. A derivatogram of semihard cheeses enabled to find characteristic temperature sites of dehydration steps, intervals of stability of intermediate compounds, and steps of substance destruction, which are defined by peaks of endothermic reactions which are characterized by intensive moisture evaporation and extraction of gaseous compounds. Basing on the obtained data the dependence of extent of substance transformation on heating temperature has been calculated. The kinetics of dehydration of semihard cheeses has been analyzed. The temperature intervals corresponding to the steps of substance dehydration and destruction have been established. It has been revealed that the greatest part of moisture in the studied cheeses: from 60.3% («Poshekhonsky») to 69.7% («Kostromskoy») is free moisture. For «Gollandsky» cheese the most moisture is extracted at 73÷172 deg. C. For

«Kostromskoy» and «Poshekhonsky» cheeses, the temperature ranges are within 78÷196°C and 94÷242 deg. C respectively. Destruction of substances begins at 178 deg. C, 192 deg. C and 211 deg. C for «Gollandsky», «Kostromskoy» and «Poshekhonsky» cheeses respectively. The presented research results can be useful to food industry experts and researchers.

Semihard cheeses, moisture link forms, thermogravitation, nonisothermal analysis

## References

1. Averin G.D., Zhuravskaya N.K., Kaukhcheshvili E.I., et al. *Fiziko-tekhnicheskie osnovy kholodil'noy obrabotki pishchevykh produktov* [Physics and technology bases of cooling treatment of foodstuff]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 255 p.
2. Ermolaev V.A. *Teoreticheskoe obosnovanie i prakticheskaya realizatsiya tekhnologii sukhogo syrnoy produkta*. Diss. dokt. tekhn. nauk [Theoretical justification and practical realization of technology of a dry cheese product. Dr. eng. sci. diss.]. Kemerovo, 2013. 328 p.
3. Rodionova N.S., Kuznecova I.V., Zacepilina N.P., Glagoleva L.E. Vliyanie teplovy obrabotki na formy svyazi vlagi v rybno-pechenochno-rastitel'nykh sistemakh [Influence of thermal treatment on forms of communication of moisture in fish hepatovegetable systems]. *Vestnik Rossiyskoy akademii sel'skokhozyaystvennykh nauk* [The Bulletin of the Russian Academy of Agricultural Sciences], 2010, no. 3, pp. 76–78.
4. Uendlandt, U. *Termicheskie metody analiza* [Thermal methods of the analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p.
5. Shishatskiy Yu.I., Bunin E.S., Golubyatnikov E.I. *Issledovanie form svyazi vlagi so svekolichnym zhomom metodom neizotermicheskogo analiza* [Research of forms of communication of moisture with a svekolichny press by method of not isothermal analysis]. *Vestnik VGUIT* [Bulletin VGUIT], 2013, no. 1, pp. 14–16.
6. Mayorov A.A., Mironenko I.M., Chanov V.N. *Issledovanie energii svyazi vody v syrakh termogravimetricheskim metodom* [Research of binding energy of water in cheeses by a thermogravimetric method]. *Sbornik nauchnykh trudov «Sovremennye metody analiza sostava i svoystv molochnogo syr'ya i gotovoy produktsii v maslodeli i syrodellii»* [Collection of scientific works "Modern methods of the analysis of structure and properties of dairy raw materials and finished goods in butter manufacture and cheese making"], Uglich, 1987, pp. 13–17.
7. Antipov S.T., Zhuravlev A.V., Borodkina A.V., Baranov A.Yu. *Issledovanie form svyazi vlagi semyan grechikhi metodom termicheskogo analiza* [Research of forms of communication of moisture of seeds of a buckwheat by method of the thermal analysis]. *Vestnik VGUIT* [Bulletin VGUIT], 2013, no. 2(56), pp. 25–27.
8. Shishatskiy Yu.I., Bunin E.S., Golubyatnikov E.I., Kuznecova I.V. *Issledovanie form svyazi vlagi so svekolichnym zhomom metodom neizotermicheskogo analiza* [Research of forms of communication of moisture with a beet press by method of not isothermal analysis]. *Vestnik VGUIT* [Bulletin VGUIT], 2013, no. 1(55), pp. 14–16.
9. Peregonchaya O., Tertychnaya T. *Issledovanie form svyazi vlagi v muke iz zerna tritikale metodami termicheskogo analiza* [Research of forms of communication of moisture in flour from triticale grain by methods of the thermal analysis]. *Khleboprodukty* [Bread products], 2009, no. 10, pp. 52–54.
10. Nechaev A.P., Traubenberg S.E., Kochetkova A.A. *Pishchevaya khimiya* [Food chemistry]. St. Petersburg, GIORD Publ., 2001. 592 p.

## Дополнительная информация / Additional Information

Брюханов, М.А. Исследование форм связи влаги в полутвердых сырах / М.А. Брюханов, В.А. Ермолаев, Н.Г. Третьякова // Техника и технология пищевых производств. – 2015. – Т. 39. – № 4. – С. 106–110.

Bryukhanov M.A., Ermolaev V.A., Tretyakova N.G. Research on forms of moisture links in semi-hard cheeses. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2015, vol. 39, no. 4, pp. 106–110 (In Russ.)

### Брюханов Максим Андреевич

аспирант кафедры теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

### Ермолаев Владимир Александрович

д-р техн. наук, доцент кафедры теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, тел.: +7 (904) 965-85-39, e-mail: ermolaevvla@rambler.ru

### Третьякова Надежда Геннадьевна

канд. техн. наук, доцент кафедры теплохладотехники, ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)», 650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47, e-mail: iadan\_21@mail.ru

### Maksim A. Bryukhanov

Postgraduate Student of the Department of Heat Refrigerant Equipment Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia

### Vladimir A. Ermolaev

Dr.Sci.(Eng.), Associate Professor of the Department of Heat Refrigerant Equipment, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, phone: +7 (904) 965-85-39, e-mail: ermolaevvla@rambler.ru

### Nadezhda G. Tretyakova

Cand.Sci.(Eng.), Associate Professor of the Department of Heat Refrigerant Equipment, Kemerovo Institute of Food Science and Technology (University), 47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia, e-mail: iadan\_21@mail.ru

