

КЛИМЕНКО АНЖЕЛІКА

Національний університет харчових технологій, м. Київ,  
«Асіно Холдинг АГ», м. Київ

СОКОЛЬСЬКИЙ ГЕОРГІЙ

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID ID: [0000-0002-6665-2744](https://orcid.org/0000-0002-6665-2744)e-mail: [g.sokolsky@kpi.ua](mailto:g.sokolsky@kpi.ua)

КАМЕНСЬКА ТЕТЯНА

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ORCID ID: [0000-0001-9216-0201](https://orcid.org/0000-0001-9216-0201)

## ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ ВИПІКАННЯ ХЛІБОБУЛОЧНОГО ВИРОБУ З ЕКСТРАКТОМ ШИПШИННИ

В роботі досліджено вплив екстракту шипшини на процес випікання хлібобулочних виробів методом термогравіметричного аналізу з метою покращення якості та харчової цінності хлібобулочного продукту. Встановлено оптимальне значення концентрації добавленого екстракту (2% мас.) з найкращими волого- та CO<sub>2</sub>-зберігаючими властивостями. Втрати маси порівняно з контрольним зразком була на 5-10% меншою, збільшення втрати маси знову спостерігалось при концентрації екстракту 3 та 6% мас. Пояснення такої екстремальної залежності від вмісту екстракту запропоновано шляхом порівняння властивостей аскорбінової кислоти та рутину як основних компонентів екстракту шипшини та різних дії цих компонентів. Аскорбінова кислота діє виключно до стадії нагрівання, але рутин частково зберігає свою антиоксидантну активність після термічної обробки. Встановлено термогравіметрично складний характер перетворень у процесі випікання хліба за температури 200 °C. Виділили три етапи цього процесу. Енергію їх активації визначали для зразка з 2% мас. екстракту: 3,95; 42,3; 81,4 кДж/моль відповідно.

Ключові слова: хлібобулочний виріб, екстракт шипшини, термогравіметричний аналіз.

KLIMENKO ANZHELIKA

National university of food technologies, kyiv

SOKOLSKY GEORGII, KAMENSKA TETIANA

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

## THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF BAKING BREAD PRODUCTS WITH ROSE HIP EXTRACT

The chemical composition of bakery products needs to be optimized and balanced by the most important nutrients. The application of rose hip extract to improve the quality and nutritional value of bakery products is considered. The purpose of the work is to investigate and scientifically justify the conditions of rose hip extract's possible application in bread baking.

Methods. The effect of the rose hip extract on the physicochemical and consumer properties of the bread product was monitored by the thermogravimetric method. A technique for determining mass loss in the process of baking a bakery product in isothermal mode has been developed.

Results. The optimal value of the extract additive of 2% by mass has been found with the best moisture and CO<sub>2</sub>-retaining properties. The mass loss compared to the control sample was by 5-10% lower. The explanation of this extremal dependence on the content of the extract was proposed by comparing properties of ascorbic acid and rutin as the main components of a rosehip extract and due to the different effects of these components. Ascorbic acid acts exclusively before the heating stage, but rutin partially retains its antioxidant activity after heat treatment. Therefore, it may be responsible for the increase in mass loss at an extract concentration of 3, 6% by mass. The thermogravimetrically complex nature of transformations in the baking bread process at a temperature of 200 °C was established. Three stages of this process were distinguished. Their activation energies were determined for a sample with 2% wt. of extract: 3.95; 42.3; 81.4 kJ/mol respectively.

Conclusions. The properties of the bread product with added rose hip extract can be controlled by the thermogravimetric method. The optimum concentration of 2% by mass was shown. In the range of up to 6% by mass, the addition of extract to retain moisture and CO<sub>2</sub> when baking bread in isothermal mode at a temperature of 200 °C. A sample of wheat bread with a rose hip extract content of 2% by weight better retains CO<sub>2</sub> and moisture, and has a minimal effect on structure formation, which improves the consumer properties of the product.

Keywords: baking and bread product, rose hip extract, thermogravimetric analysis.

### Вступ

Сучасні уявлення про раціональне харчування передбачають постачання організму людини необхідної кількості білкових речовин, вуглеводів, жирів, вітамінів і мінеральних сполук для забезпечення її активної життєдіяльності. Хлібні вироби є одними з основних продуктів харчування людини. Хліб майже на половину задовольняє потребу людини у вуглеводах, на третину в білках, більш ніж на половину у вітамінах групи В, солях фосфору і феруму. Водночас хімічний склад хліба необхідно оптимізувати для збільшення кількості найважливіших нутрієнтів та досягнення їх збалансованості.

Однією з важливих проблем хлібопекарської промисловості є збільшення терміну збереження виробами свіжості. Свіжість хліба – це один з основних показників його якості, погіршення якого зумовлено процесом черствіння. Ефективним заходом подовження тривалості зберігання хліба є застосування нетрадиційної сировини і добавок, які одночасно із сповільненням процесу черствіння підвищують харчову цінність хліба, збагачують його важливими для життєдіяльності людини речовинами.

Спираючись на попередньо проведені дослідження, де було встановлено оптимальні умови екстрагування вітамінного комплексу з плодів шипшини *Rosa Cinnamomea L.*, запропоновано введення даного екстракту в хлібобулочні вироби для покращення їх якості та харчової цінності [1].

#### Постановка задачі

Актуальною проблемою хлібопекарського виробництва є пошук та встановлення заходів, спрямованих на розробку і виробництво хлібобулочних виробів, що відповідають сучасним науково обґрунтованим вимогам до харчування. Одним з напрямів вирішення поставленої проблеми є використання у рецептурах хлібобулочних виробів концентрованих екстрактів цінних для людини речовин з рослинної сировини. З цієї точки зору перспективним є використання місцевих сировинних ресурсів, які характеризуються доступністю, екологічною чистотою і достатнім поширенням. Тому слід приділити увагу сировині на основі плодів шипшини, що містять вітаміни, макро- та мікроелементи, харчові волокна, органічні кислоти та інші корисні речовини.

Таким чином, **метою** роботи є дослідити та науково обґрунтувати умови використання екстракту шипшини у хлібопеченні.

#### Методики дослідження

Відбір і підготовку проб сировини для лабораторних досліджень проводили згідно з єдиною методикою вивчення харчових продуктів за [2]. Тісто було підготовлене за рецептурою: 100 г пшеничного борошна, 1,1 г сухих дріжджів, 1,4 г солі і 60 г води (контрольний зразок). Досліджували серію зразків із доданими 3, 5 та 10 мл екстракту шипшини (3, 5, 10% по відношенню до маси сухого борошна, далі по тексту 2, 3, 6 % мас., відповідно). Після замісу тісто бродило протягом 60 хв. за температури 32 °С. Заготовки тіста зберігали в харчовій плівці у холодильнику.

**Приготування екстракту з плодів шипшини.** Як показано раніше [1], для вилучення вітамінного комплексу плодів шипшини економічно оптимальною є екстракція 40-відсотковим розчином етанолу. При цьому вміст вітаміну Р у вилученні становить 1,12 %, а вітаміну С – 0,058 г на 100 мл.

**Визначення втрати маси готових виробів у процесі випікання хліба.** Суть методу полягає в термостатуванні за заданої температури наважки тіста хлібобулочного виробу з добавкою екстракту шипшини або без неї та спостереженні за втратою маси. Таким чином, термогравіметричні дослідження зразків тіста проводили в ізотермічному режимі. Для більшості дослідів обрано температуру 200 °С у зв'язку з найбільшою відповідністю технологічному процесу приготування хлібобулочних виробів за стандартною технологією [3].

Втрату маси приблизно 300 мг зразка тіста при випіканні досліджували у сушильній шафі КС-65 за постійної температури. Наважку розміщували на спеціально підготовлених та подовжених шальках торсійних терезів. Останні поміщали у попередньо підігріту сушильну шафу через верхній отвір за заданої температури, продовжували спостерігати за втратою маси протягом приблизно 15 хв. Проводили три паралельних експерименти, в тому числі до отримання 3-х відтворюваних за виглядом кінетичних кривих втрати маси. Для аналізу кінетичних характеристик обирали середню криву. Аналогічно проводили дослідження зразків з екстрактом шипшини концентрації 2, 3, 6% мас.

#### Обґрунтування методики та умов термогравіметричного експерименту

Випічка в пекарних камерах різної конструкції — заключна ланка приготування хліба. В результаті інтенсивного прогрівання (200–280 °С) тісто поступово перетворюється в хліб з доволі стійкою формою. Режими випікання хліба відрізняються для різних видів виробів, оскільки швидкості тепломасообмінних процесів залежать від багатьох факторів: сорту борошна і вологості тіста, маси і форми виробів, способу випічки (на поду або у формі), параметрів газового середовища пекарної камери тощо. Тривалість випічки менша для виробів з пшеничного борошна з більшою вологістю тіста і меншою масою, довгої форми. Високі температура і відносна вологість пароповітряного середовища в пекарній камері прискорюють випічку.

Тепло передається за допомогою термовипромінювання, конвекції і кондукції, причому частка променевої енергії приблизно у 5 разів перевищує конвективний і кондуктивний теплопідвід. У хлібопекарських печах з терморадіаційним обігрівом частка променевої енергії ще вище [3].

Під час випічки перебігають різні взаємопов'язані процеси: спричинений прогріванням тіста внутрішній тепломасообмін і зовнішній — між тістом-хлібом і пароповітряним середовищем пекарної камери. Тістові заготовки, які мають після вистоювання температуру приблизно 30 °С, потрапляючи в зволене і нагріте пароповітряне середовище пекарної камери, починають швидко прогріватися. На поверхні шматка тіста на початковій стадії випічки конденсується пара з навколишнього середовища, прискорюючи прогрівання тіста. Шари, що прилягають ближче до скоринки, мають температуру незначно вищу, ніж центральні. Таким чином, в тісті-хлібі виникає температурний градієнт, що призводить до виникнення спрямованого від зовнішніх шарів до центральних теплового потоку [4, 5].

Процес випаровування характеризується виділенням вільної та зв'язаної вологи. Воду в різних полімерних і біополімерних системах, а також і в харчових продуктах, можна розділити на вільну, яка замерзає за температури 0 °С та не впливає на біополімерні поверхні, слабо зв'язану воду, яка замерзає нижче звичайної точки замерзання та сильно зв'язану воду. Безпосередньо біля полярної або двополусної області макромолекули дипольна молекула води має певну середню орієнтацію і, отже, меншу потенціальну енергію. Поверхня полімерних молекул впливає на енергію і орієнтацію сусідніх молекул води [6].

Відповідно до першого наслідку закону Рауля поведінка температури кипіння буде протилежною: зв'язана вода буде кипіти за вищої температури, ніж 100 °С за стандартного тиску. Кількість води в хлібній м'якушці може змінитися внаслідок різних хімічних взаємодій у системі (водневих зв'язків, ретроградації крохмалю і склоподібної / каучукової рівноваги) [5]. Також спостерігаються втрати маси тістових заготовок внаслідок випаровування частини води і випаровування деяких продуктів бродіння. Основною причиною зменшення маси тіста-хліба внаслідок випічки є випаровування вологи під час утворення скоринки. Відносно несуттєво (до 5–8%) упік обумовлений видаленням з тістової заготовки діоксиду вуглецю, летких кислот та інших легких речовин.

Втрати маси для різних видів хлібних виробів знаходяться в межах 6–14% і залежать від форми і маси тістової заготовки, а також від способу випічки виробів (у формах або на поду). Менша маса виробів спричиняє збільшення втрати маси за інших однакових умов, так як процес втрати маси відбувається здебільшого внаслідок зневоднення скоринки, а питомий вміст скоринки у дрібноштучних виробів більший, ніж у виробів більшої маси. Наприклад, у булки круглої форми масою 0,05 кг частка скоринки становить приблизно 40 %, а втрата маси ~ 11,9 %. Булка тієї ж форми масою 0,5 кг містить 22,5 % скоринки, а втрата маси – 7,8 % [3].

Таким чином, можна припустити, що внаслідок складних фізико-хімічних процесів під час термообробки тістової заготовки хлібного виробу, здатності екстракту взаємодіяти із білковими сполуками, втрата маси має корелювати із введеною добавкою екстракту та характеризувати здатність зразка тіста утримувати вологу. Нами запропоновано використати методику термогравіметричного аналізу втрати маси в процесі випікання хліба пшеничного з додаванням екстракту шипшини для перевірки зазначеного вище припущення.

Особливість запропонованої методики термогравіметричного дослідження полягала у *in situ* спостереженні за втратою маси в ізотермічному режимі на відміну від стандартних підходів, які потребують поєднання зважування із послідовним перериванням температурного режиму, витримкою в ексикаторі та нарешті зважуванням зразка [7]. Також було використано торсійні терези, які уможлилювали проводити зважування з високою точністю до 0,1 % мас.. Передбачений конструкцією печі вертикальний отвір, було використано для проведення експерименту: за допомогою спеціальним чином сконструйованої шальки - гачка на подовженому металевому термостабільному дроті, відбувалося занурення у зону нагріву. Перевагою такого підходу були експресність та точність. Таким чином, у реальному часі досліджувались особливості кінетики процесу в ізотермічних умовах.

### Термогравіметричний аналіз впливу екстрактивних речовин на кінетику фізико-хімічних перетворень у процесі випікання хліба

Термогравіметричний аналіз, в тому числі запропонована методика нагрівання зразка тіста з добавками екстракту шипшини в ізотермічних умовах, дозволяє визначати фізико-хімічні параметри багатьох процесів. На рис. 1 наведено три експериментальні криві втрати маси, зареєстровані в ізотермічному режимі за температури 200 °С для зразків тіста, виготовлених за стандартною технологією. Аналіз вигляду графіка демонструє три типові ділянки, які позначено на рисунку римськими цифрами. Втрата маси першої ділянки є максимальною — 30 % мас., а для третьої ділянки є практично відсутньою.

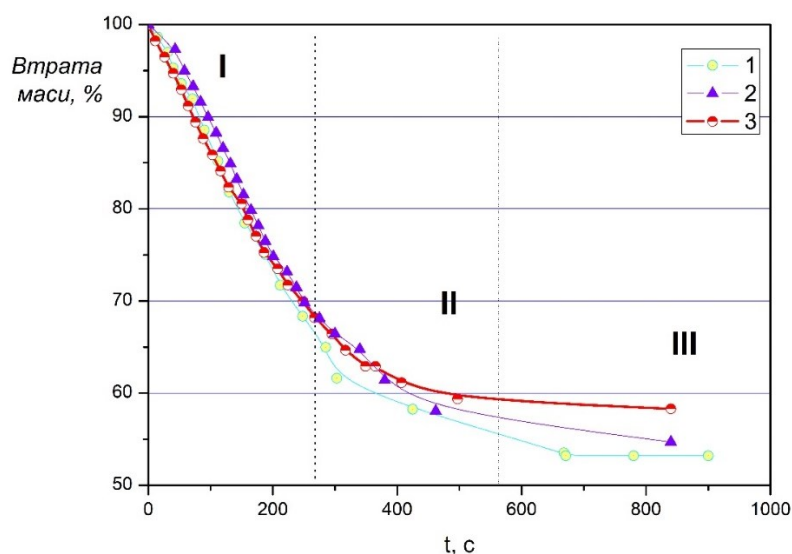


Рис. 1. Термогравіметричні криві втрати маси в ізотермічному режимі за температури 200 °С для серії зразків тіста, виготовлених за стандартною технологією

На рис. 2 наведено криві втрати маси виготовлених за стандартною технологією (контроль) та з добавкою екстракту шипшини (2%, 3%, 6% мас.) зразків тіста в ізотермічному режимі за температури 200 °С.

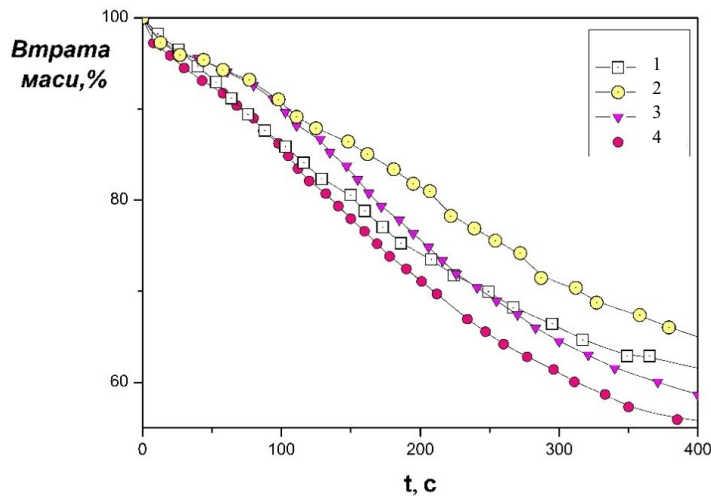


Рис. 2. Втрати маси в ізотермічному режимі за  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  для зразків тіста, виготовлених за стандартною технологією (1 - контроль, 0%) та з добавкою екстракту шипшини: 2%; 3%; 6% мас. (криві 2–4, відповідно)

Можна помітити нелінійний вплив добавки екстракту на втрату маси зразками на рис. 2. Поведінка зразка з 2% мас. вмістом екстракту має аномальний характер з двома періодами сповільненої втрати маси в проміжку часу 50–150 с (I) та після 150 с (II). Перший сповільнений період властивий також зразку з 3-відсотковою добавкою. Для 6% добавки обидва ефекти відсутні.

Розраховували ступінь перетворення ( $\alpha$ ) за формулою (1):

$$\alpha(t) = \frac{\Delta m(t)}{\Delta m(\text{заг.})} \cdot 100, \% \tag{1}$$

де  $\Delta m(t)$  — втрата маси зразка у момент часу  $t$ ;  $\Delta m(\text{заг.})$  — загальна втрата маси зразком у процесі випікання. Відповідно до законів формальної кінетики для реакції розкладу, вигляд залежності має наближатися до кінетики реакцій першого порядку. Нами в даній роботі проаналізовано залежності логарифма ступеня перетворення від часу (рис. 3).

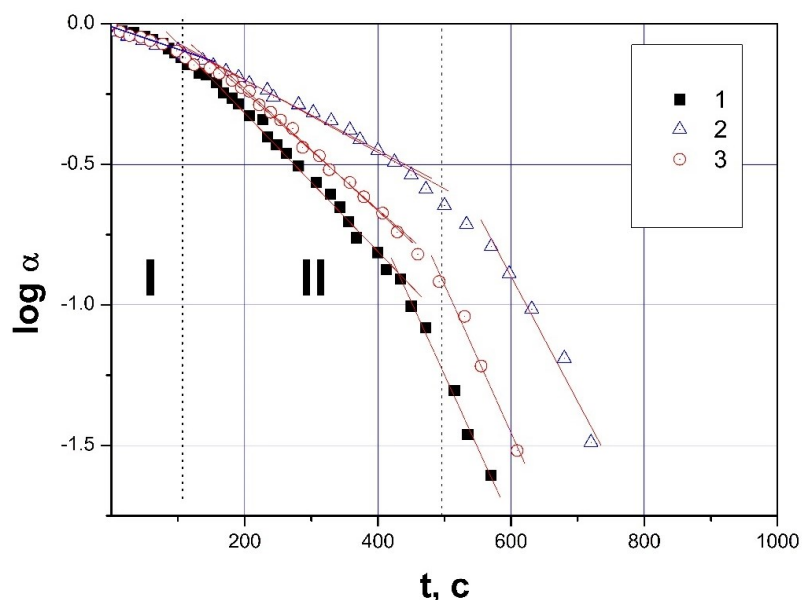


Рис. 3. Термогравіметричні криві залежності логарифма ступеня перетворення від часу в ізотермічному режимі за температури 200 °С для зразка з 2% мас. вмістом екстракту шипшини (показано результати трьох паралельних дослідів)

Виявилося, що такі кінетичні залежності характеризується декількома прямолінійними ділянками. Це свідчить про складний характер процесу термообробки. Перша, швидкоплинна, іноді відсутня початкова ділянка (будемо називати її «нульовою» у тексті), вочевидь визначає втрату летких, газофазних продуктів, яким може бути  $\text{CO}_2$ . Вона виражена найбільше у зразків з 2% та 3% мас. екстракту шипшини. Наступна

ділянка має відповідати втратам внаслідок видалення води, вміст якої у сировині не перевищує 40% мас. Третя ділянка за нашими спостереженнями збігається з процесами меланоїдиноутворення у зразку. Під меланоїдиноутворенням (МУ) розуміють взаємодію вихідних відновлюючих цукрів (моносахариди і дисахариди) і таких, які утворюються під час гідролізу більш складних вуглеводів [8]. За реакцією Майяра [9] утворюються темнозабарвлені продукти — меланоїдини. Реакція Майяра (РМ) вважається основним хімічним процесом, що відбувається під час випічки. Реакція відбувається між вільною аміногрупою лізину та/або іншими амінокислотами та карбонільними групами відновлюючих цукрів, таких як глюкоза та мальтоза [10]. Процес карамелізації вимагає більш інтенсивних умов, таких як температура більша за 120 °С,  $3 < \text{pH} < 9$  і низька концентрація води. Під час випікання крохмаль і сахароза можуть гідролізуватися з утворенням відновлюючих цукрів, які можуть брати участь в обох реакціях. Таким чином, РМ і карамелізація можуть відбуватися одночасно. Під час випікання хліба вміст води на поверхні буханки швидко зменшується, забезпечуючи оптимальні умови для утворення продуктів РМ та інтенсивного коричневого кольору [11].

Процес МУ також супроводжується втратами маси внаслідок виділення молекул води та  $\text{CO}_2$ . Він є складним як з мономолекулярними, так й з бімолекулярними стадіями, однак експериментально визначений порядок реакції наближається до першого у досліджуваному діапазоні температур та часу. Це дозволило нам встановити особливості впливу добавки екстракту шипшини на кінетику процесу запікання.

Таким чином, нами інтерпретовані отримані кінетичні криві як процеси першого порядку у всьому часовому інтервалі дослідження та розраховані константи швидкості відповідних ділянок за формулою (2):

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - \alpha} \quad (2)$$

Результати кінетичних досліджень зразків тіста без добавок та з 2, 3, 6% концентрацією екстракту шипшини наведено в табл. 1. Оцінка величин констант швидкості двох чітко виражених стадій процесу показує відмінності у швидкості їх перебігу. Константа другої стадії є приблизно в два рази більшою за винятком зразка 2% за температури 220 °С. Порівняння зразків показує, що константа першої стадії незначним чином зменшується, а другої збільшується за наявності 2% добавки екстракту шипшини порівняно із контрольним зразком без добавки екстракту. Можна стверджувати, що втрата маси зразка з 2% екстракту відбувається повільніше. Відповідно енергія активації має бути більшою у порівнянні з контролем.

Таблиця 1

**Константи швидкості процесу випікання зразків тіста з E (%) концентрацією екстракту шипшини за температур 180, 200 °С та 220 °С для ділянок I, II напівлогарифмічної залежності  $\ln \alpha - t \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$**

T, °C	180		200			220
E, % мас.	2	0	2	3	6	2
I	4,98±0,44	10,09±0,55	8,47±0,42	8,9±0,42	13,93±0,42	8,55±0,39
II	8,66±0,43	17,04±0,30	21,61±0,37	21,65±0,42	25,9±0,42	8,73±0,29

Для визначення енергії активації нами розглянута кінетика нагрівання досліджуваних зразків в ізотермічному режимі за різних температур. Із урахуванням технологічно важливих режимів було обрано 180, 200 та 220 °С. За аналогічною методикою ми одержали кінетичні залежності та аналізували їх з метою розрахунку енергії активації виявлених стадій за рівнянням Арреніуса. Для графічного визначення нами використане рівняння Арреніуса в логарифмічній формі (3):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

Узагальнені дані ізотермічних кривих втрати маси для «нульової» лінійної ділянки за різних температур (180, 200 та 220 °С) використано для оцінки енергії активації зразка з 2-відсотковою концентрацією екстракту шипшини за кутом нахилу залежності  $\ln k - 1/T$  ( $E_A/R$ ) =  $4,75 \times 10^2$  К. Таким чином, енергія активації дорівнює  $E_A = 8,314$  Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> ·  $4,75 \times 10^2$  К = 3950 Дж·моль<sup>-1</sup>. Отримана величина є меншою за 40 кДж моль<sup>-1</sup>. Вона добре узгоджується з видаленням вже наявних у зразку речовин у газоподібному стані, наприклад  $\text{CO}_2$ . Втрата маси цієї ділянки знаходиться в межах десяти відсотків за даних умов.

Вигляд кривих I та II ділянки для максимальної температури термообробки в ізотермічному режимі (220 °С) має суттєві відмінності на початковій ділянці кривих, що свідчить про зміну механізму процесу. Енергії активації для них оцінено за значеннями констант швидкості, одержаними за декількох температур і аналітичною формулою (4), табл. 2:

$$E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

Враховуючи зміну механізму процесу за максимальної температури, обрано температури 180 та 200 °С. Результат для ділянки I становить 42,3 кДж/моль, що незначно перевищує типові значення енергії активації процесів фізичної адсорбції. В даному випадку основним процесом є фізична десорбція води з деяким внеском хімічних процесів, зазначених вище. Додатковим впливом водневих зв'язків та конденсованим станом води у зразку можна пояснити збільшення енергії активації приблизно в десять разів порівняно з попередньою ділянкою.

Таблиця 2

**Результати кінетичних досліджень за температур 180, 200 °С для зразків з 2% мас. концентрацією екстракту шипшини**

Т, °С	Ділянка 1		
	$1/T \cdot 10^{-4}$ , К	$k \cdot 10^{-4}$ , с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
180	22,08	0,00061	42,3
200	20,28	0,000847	
Ділянка 2			
180	22,08	0,000866	81,4
200	21,14	0,002161	

Для ділянки II одержане значення енергії активації 81,41 кДж·моль<sup>-1</sup> може відповідати хімічним процесам, в тому числі десорбції хімічно зв'язаної води. Остання гіпотеза добре узгоджується з 36% мас. вихідного вмісту води за рецептурою. Видно, що енергія активації ділянки II приблизно у два рази більша, ніж ділянки I, тому внесок досить великої кількості хімічних процесів є також можливим. Наприклад, результати оцінок енергії активації (кДж/моль) деяких типових для приготування харчових продуктів хімічних процесів наведено нижче [12]:

реакції гідролізу	60 — 120
окиснення ліпідів	40 — 100
підсмажування	100 — 200
деструкція вітамінів	70 — 150
денатурація/коагуляція білків	200 — 500
ферментативні реакції	100 — 200

Згадаємо також літературні дані енергії активації інших процесів, що супроводжують випікання хліба в описаних у роботі умовах. Енергія активації втрати аміногрупи в білково-глюкозній суміші становила приблизно 100 кДж/моль, а в нагрітому окремо білку, була більшою [13]. Визначена величина уявної енергії активації реакції Майяра змінюється в діапазоні: 100–160 кДж/моль [14], 90–150 кДж/моль [15]. Так звані ранні стадії цієї реакції характеризується значеннями 90–100 кДж/моль [13].

Процеси деструкції вітамінного комплексу рутину з екстракту шипшини ймовірно за узагальненими даними [12], однак не є визначальними щодо кінетики процесу. Ділянка II зустрічається незалежно від наявності екстракту.

Зразок пшеничного хліба з 2% екстракту втрачає масу найбільш повільно, й таким чином найбільше утримує вологу. Втрата маси у порівнянні з контролем є меншою в діапазоні 5 - 10 %, залежно від ступеня перетворення

(рис. 2). Щодо двох інших зразків з вмістом екстракту шипшини 3% та 6% мас., то втрата маси у порівнянні з контролем в них є переважно більшою на 3 - 6%. Причому зразок з 3% добавкою екстракту на першій стадії має дуже схожу поведінку зі зразком з 2% екстракту.

Екстремальна залежність втрати маси, на нашу думку, пов'язана зі складним механізмом впливу вітамінного комплексу екстракту шипшини на процеси окиснення та структуроутворення зразків. Зменшення втрат маси можна пояснити покращеною здатністю біокоолідів утримувати вологу під впливом антиоксидантної дії введеного екстракту, наприклад в процесі клейстеризації крохмалю за підвищеної температури, що забезпечує утворення сухої еластичної м'якушки хліба [3].

Розглянемо роль основних компонентів вітамінного комплексу шипшини, наведену в літературних джерелах. Аскорбінова кислота як покращувач окисної дії, застосовується у переробці борошна. Хімізм дії аскорбінової кислоти заснований на утворенні додаткових дисульфідних зв'язків (-S = S-) у структурі молекули білка шляхом окислення суміжних сульфгідридних груп [15]. Кількість дисульфідних зв'язків, утворених в структурі глютену, має істотне значення в збереженні вуглекислого газу, що утворився в процесі ферментації, і призводить до збільшення об'єму і поліпшення текстури. Внаслідок термічної нестабільності аскорбінова кислота відсутня у готовому продукті.

Завдяки наявності в екстракті шипшини флавоноїду рутину, якому притаманна Р-вітамінна активність, готовий хлібопродукт виявляє антиоксидантну дію. Зміни антиоксидантної активності в процесі приготування хліба відбуваються послідовно внаслідок виконання трьох основних операцій: замішування або формування тіста, бродіння і випікання. Показано [15], що антиоксидантна активність та рівні вільних фенолоокислот знижуються в результаті змішування, але відновлюються після бродіння та випікання. Зв'язки

з антиоксидантами під час бродіння гідролізуються, вивільняючи антиоксиданти. Відновлення вмісту фенолокислоти після випічки за даними [15] становило 74–80%. Зазначимо також, що кислотність середовища може змінюватися суттєво внаслідок збільшення концентрації екстракту шипшини більше 3%.

Порівнявши властивості основних компонентів екстракту шипшини — аскорбінової кислоти та рутину, можна пояснити екстремальну залежність від вмісту екстракту на рис. 2 різним впливом цих компонентів. Аскорбінова кислота діє виключно до етапу нагрівання, однак рутин частково зберігає свою антиоксидантну активність після термообробки. Отже, він може бути відповідальним за збільшення втрати маси за концентрації екстракту 3, 6% мас.

Отже, термогравіметричне дослідження показало складний характер перетворень за високих температур в процесі випікання хліба за температури 200 °С. З точки зору хімічної кінетики можна виділити не менше двох стадій процесу в напівлогарифмічних координатах « $\log a - t$ ». Показано, що залежно від концентрації доданого екстракту, закономірності втрати маси є різними. Виявлено оптимальну концентрацію 2% з мінімальними втратами маси, тобто мінімальним впливом на структуроутворення та покращеним зберіганням вуглекислого газу та вологи, що призводить до покращення споживчих властивостей продукту.

Аналіз констант швидкості процесу показує, що стадія лінійної ділянки 1 має енергію активації деструкції 42,3 кДж/моль, що є порівняним із втратою фізично сорбованої води. Вочевидь зразок із 2% екстракту порівняно з контрольним зразком без добавок має незначно більшу енергію активації цієї стадії. Наступна ділянка 2, яка характеризується суттєво більшою енергією активації 81,4 кДж/моль, пов'язана із хімічним процесом.

### Висновки

Встановлено переваги використання складових екстракту шипшини у хлібопекарському виробництві для покращення якості та харчової цінності хлібобулочних виробів, надання їм протекторних властивостей, запобігання мікробіологічному псуванню, інтенсифікації процесу дозрівання тіста та коригування хлібопекарських властивостей борошна.

Властивості хлібопродукту із введеним екстрактом шипшини можна контролювати термогравіметричним методом. Показано можливий чинник впливу екстракту на такі властивості, підтверджено оптимальність обраної концентрації 2% на підставі оптимальних вологоутримуючих властивостей. Зразок пшеничного хліба з вмістом екстракту шипшини 2% краще утримує вологу, має мінімальний вплив на структуроутворення, що покращує споживчі властивості продукту. Втрата маси у порівнянні з контролем є меншою в діапазоні 5–10 %, залежно від ступеня перетворення.

Порівняння термостабільності та інших властивостей основних компонентів екстракту шипшини — аскорбінової кислоти та рутину пояснює екстремальну залежність втрати маси від вмісту екстракту завдяки різному впливу цих компонентів. Аскорбінова кислота діє виключно до етапу нагрівання, однак на порядок більший за вмістом в екстракті рутин частково зберігає свою антиоксидантну активність після термообробки і може відповідати за збільшення втрати маси з концентрацією екстракту 3, 6% мас.

Показано термогравіметрично складний характер перетворень за високих температур в процесі випікання хліба за температури 200 °С. З точки зору хімічної кінетики можна виділити не менше трьох стадій процесу в напівлогарифмічних координатах «ступінь перетворення — час». Оцінено за рівнянням Арреніуса енергії активації стадій процесу для зразка із 2% мас. екстракту: 3,95; 42,3; 81,4 кДж/моль. Перша стадія пов'язана із видаленням вже наявних у зразку речовин у газоподібному стані. Для наступної ділянки результат не перевищує енергію активації процесів фізичної десорбції, в тому числі води. Для останньої одержане значення 81,41 кДж·моль<sup>-1</sup> може відповідати складним хімічним процесам, включаючи видалення хімічно сорбованої води.

### Література

1. Клименко А. В., Таволжан А. А., Бондаренко С. П. Вилучення та аналіз вітамінного комплексу з плодів шипшини *Rosa Cinnamomea* L. : матеріали 81 Міжнар. наук. конф. молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті», (Київ, 23–24 квітня 2015 р. Ч. 2) / Нац. ун-т харч. технологій. К. : Нац. ун-т харч. технологій, 2015. 530 с.
2. Зернові, бобові та продукти їх помелу. Відбір проб (ISO13690:2003) : ДСТУ ISO13690:2003. [Чинний від 2005-07-01]. Київ : Держспоживстандарт України, 2003. 18 с. (Національні стандарти України).
3. Дробот В. І. Технологія хлібопекарського виробництва : підруч. [для студ. вищ. навч. закл.]. Київ : Логос, 2002. 368 с.
4. Технологічне обладнання хлібопекарських і макаронних виробництв : підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / [Лісовенко О. Т., Руденко-Грицюк О. А., Литовченко І. М.]. Київ : Наукова думка, 2000. 282 с.
5. Silva T. H. L., Monteiro R. L., Salvador A. A., Laurindo J. B., Carciofi B. A. M. Kinetics of bread physical properties in baking depending on actual finely controlled temperature. *Food Control*. 2022. Vol. 137. P. 10889.
6. Wolfe J., Bryant G., Koster K. What is “unfreezable water”, how unfreezable is it and how much is there? *CryoLetters*. 2002. № 23. P. 157–166.
7. Вироби хлібобулочні. Методи визначення фізико-хімічних показників. Зі зміною та поправкою :

- ДСТУ 7045:2009. [Чинний від 2010-01-01]. К. : Держспоживстандарт України, 2009. 33 с. (Національні стандарти України).
8. Mottram D. S., Wedzicha B. L., Dodson A. T. Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*. 2002. № 10. P. 448–449.
  9. Lund M. N., Ray C. A. Control of Maillard Reactions in Foods: Strategies and Chemical Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. № 65 (23). P. 4537–4552.
  10. Camire M., Camire A., Krumburgh K. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. 1990. № 29(1). P. 35–57.
  11. Capuano E., Ferrigno A., Acampa I., Ait-Ameur L., Fogliano V. Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. *European Food Research and Technology*. 2008. Vol. 228. P. 311–319.
  12. Mary D., Earle R. L. *Fundamentals of Food Reaction Technology*. Royal Society of Chemistry. 2003. 187 p.
  13. Ajandouz E. H., Desseaux V., Tazi S., Puigserver A. Effects of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 107. № 3. P. 1244–1252.
  14. Morales F. J., Van Boekel M. A. A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions: colour formation. *International Dairy Journal*. 1998. Vol. 8. № 10. P. 907–915.
  15. Dziki D., Różyło R., Gawlik-Dziki U., Świeca M. Current trends in the enhancement of antioxidant activity of wheat bread by the addition of plant materials rich in phenolic compounds. *Trends in Food Science & Technology*. 2014. Vol. 40. Issue 1. P. 48–61.

#### References

1. Klymenko A. V., Tavalzhan A. A., Bondarenko S. P. Vyluchennia ta analiz vitaminnoho kompleksu z plodiv shypshyny Rosa Cinnamomea L. : materialy 81 Mizhnar. nauk. konf. molodykh uchenykh, aspirantiv i studentiv «Naukovi zdotky molodi – vyrishenniu problem kharchuvannia liudstva u KhKhI stolitti», (Kyiv, 23–24 kvitnia 2015 r. Ch. 2) / Nats. un-t kharch. tekhnolohii. K. : Nats. un-t kharch. tekhnolohii, 2015. 530 s.
2. Zernovi, bobovi ta produkty yikh pomelu. Vidbir prob (ISO13690:2003) : DSTU ISO13690:2003. [Chynnyi vid 2005-07-01]. Kyiv : Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2003. 18 s. (Natsionalni standarty Ukrainy).
3. Drobot V. I. Tekhnolohiia khlibopekarskoho vyrobnytstva : pidruch. [dlia stud. vyshch. navch. zakl.]. Kyiv : Lohos, 2002. 368 s.
4. Tekhnolohichne obladnannia khlibopekarskykh i makaronnykh vyrobnytstv : pidruch. [dlia stud. vyshch. navch. zakl.] / [Lisovenko O. T., Rudenko-Hrytsiuk O. A., Lytovchenko I. M.]. Kyiv : Naukova dumka, 2000. 282 s.
5. Silva T. H. L., Monteiro R. L., Salvador A. A., Laurindo J. B., Carciofi B. A. M. Kinetics of bread physical properties in baking depending on actual finely controlled temperature. *Food Control*. 2022. Vol. 137. P. 10889.
6. Wolfe J., Bryant G., Koster K. What is “unfreezable water, how unfreezable is it and how much is there? *CryoLetters*. 2002. № 23. P. 157–166.
7. Vyroby khlibobulochni. Metody vyznachennia fizyko-khimichnykh pokaznykiv. Zi zminoiu ta popravkoii : DSTU 7045:2009. [Chynnyi vid 2010-01-01]. K. : Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2009. 33 s. (Natsionalni standarty Ukrainy).
8. Mottram D. S., Wedzicha B. L., Dodson A. T. Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*. 2002. № 10. P. 448–449.
9. Lund M. N., Ray C. A. Control of Maillard Reactions in Foods: Strategies and Chemical Mechanisms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2017. № 65 (23). P. 4537–4552.
10. Camire M., Camire A., Krumburgh K. Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*. 1990. № 29(1). P. 35–57.
11. Capuano E., Ferrigno A., Acampa I., Ait-Ameur L., Fogliano V. Characterization of the Maillard reaction in bread crisps. *European Food Research and Technology*. 2008. Vol. 228. P. 311–319.
12. Mary D., Earle R. L. *Fundamentals of Food Reaction Technology*. Royal Society of Chemistry. 2003. 187 p.
13. Ajandouz E. H., Desseaux V., Tazi S., Puigserver A. Effects of temperature and pH on the kinetics of caramelisation, protein cross-linking and Maillard reactions in aqueous model systems. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 107. № 3. P. 1244–1252.
14. Morales F. J., Van Boekel M. A. A study on advanced Maillard reaction in heated casein/sugar solutions: colour formation. *International Dairy Journal*. 1998. Vol. 8. № 10. P. 907–915.
15. Dziki D., Różyło R., Gawlik-Dziki U., Świeca M. Current trends in the enhancement of antioxidant activity of wheat bread by the addition of plant materials rich in phenolic compounds. *Trends in Food Science & Technology*. 2014. Vol. 40. Issue 1. P. 48–61.