

Проведен кислотный гидролиз крахмала и исследованы его физико-химические свойства. Установлено, что оптимальными условиями получения желирующего кислотномодифицированного крахмала являются: концентрация кислоты 0,5 н., температура 48°C при длительности обработки 5,5 ч. Увеличение концентрации кислоты приводит к существенному уменьшению времени обработки крахмала, что свидетельствует о первоочередном разрушении аморфных зон крахмальных зерен вследствие действия кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТНОМОДИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», г. Минск, Республика Беларусь

*В.В. Литвяк, доктор технических наук, доцент;
М.С. Алексеенко, инженер-химик I категории лаборатории
физико-химических исследований Республиканского
контрольно-испытательного комплекса по качеству и безопасности
продуктов питания, аспирант*

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

*Е.В. Грабовская, доктор технических наук, профессор;
А.В. Данилевич, аспирант*

Особенности химического строения двух фракций полисахаридов крахмала (амилозы и амилопектина), а также их соотношение, которое зависит от вида растительного источника (картофель, рис, кукуруза и т.п.), определяют основные технологические свойства, которые нативный крахмал проявляет в пищевых системах. Этим свойством является способность набухать при нагревании в воде и растворяться с образованием вязких коллоидных растворов (клейстеров). Однако свойства таких клейстеров часто не соответствуют необходимым требованиям [1–6].

Применение различных способов обработки крахмала (физических, химических, биологических) позволяет существенно изменить его строение и свойства, к которым в первую очередь относятся гидрофильность, способность к клейстеризации и гелеобразованию, устойчивость к нагреванию, воздействию кислот.

Крахмал, свойства которого изменены в результате специальной обработки, называется модифицированным.

Широкое применение в пищевой промышленности находят гидролизованные кислотой крахмалы, которые образуют жидкие клейстеры при высоком содержании сухих веществ и обладают студнеобразующей способностью.

Цель работы – исследование влияния технологических условий проведения модификации картофельного крахмала раствором соляной кислоты на физико-химические свойства кислотномодифицированного крахмала.

Объекты и методы исследований. Объектом исследования был способ получения кислотномодифицированного картофельного крахмала. Предмет исследования – картофельный крахмал производства ЧМП «Вимал», а также образцы кислотномодифицированного картофельного крахмала.

Методом планирования трехфакторного эксперимента исследовали влияние различных технологических параметров: концентрации кислоты, температуры и продолжительности обра-

ботки на физико-химические показатели модифицированного крахмала. Путем дозирования различного количества соляной кислоты (HCl) в суспензию картофельного крахмала при различной температуре, которую поддерживали с помощью водяного термостата, получали кислотномодифицированный крахмал.

Содержание сухих веществ в фильтрате, полученном при разделении фаз после реакции кислотной модификации крахмала, определяли по рефрактометру [7].

Полученные образцы кислотного гидролизованного крахмала исследовали на желирующую способность, текучесть клейстера, условную вязкость водного 6% крахмального клейстера, способность связывать йод обратным титрованием [1, 2, 8].

Микроскопирование и фотографирование зерен различных видов крахмала, при проведении исследований осуществляли с помощью микроскопа биологического исследовательского универсального марки «МБИ-15».

Результаты и их обсуждение. На первом этапе были проведены экспериментальные исследования с целью определения оптимальных границ применения технологических параметров для проведения модификации крахмала, которые дают возможность получить кислотномодифицированный крахмал с определенными физико-химическими свойствами. В опытах использовали суспензию картофельного крахмала с массовой долей сухих веществ 35 %, параметры процесса были выбраны на основе анализа литературных источников.

Была проведена серия исследований для изучения зависимости основных показателей, характеризующих качество полученного крахмала, от времени обработки и концентрации соляной кислоты.

Для проведения эксперимента готовили суспензию картофельного крахмала концентрацией 35 % и проводили процесс кислотной модификации при концентрации соляной кислоты (HCl) 0,5 н., 0,7 н. и 0,9 н. при температуре 50 °С, чтобы не допускать клейстеризацию крахмала. Пробы для исследования отбирали через каждый час в течение 4 ч. Затем проводили нейтрализацию образцов раствором кальцинированной соды (Na₂CO₃), промывали на фильтре водой и высушивали.

Важным показателем качества кислотномодифицированного крахмала является показатель условной вязкости 6 % клейстера. Суть метода состоит в измерении времени истечения клейстера с массовой долей крахмала 6 % при температуре 60 °С на вискозиметре ВЗ-4. В начальный период обработки крахмала раствором кислоты концентрацией 0,7 н. и 0,9 н. условная вязкость клейстера модифицированного крахмала быстро снижается (рис. 1а), а затем, с увеличением продолжительности обработки, снижение удельной вязкости клейстера замедляется. Наличие двух этапов в изменении свойств обработанного кислотой крахмала, на наш взгляд, обусловлено тем, что на первом этапе происходит быстрое расщепление аморфной части крахмальных зерен. Причем, в большей степени происходит гидролиз разветвленной части амилопектина, чем амилозы. Это приводит к ослаблению этих зон и разрушению крахмальных зерен уже при незначительном набухании. Данное предположение объясняет значительное снижение вязкости клейстера крахмала вначале обработки, увеличение способности связывать йод обратным титрованием и увеличение содержания растворимых веществ в фильтрате, полученном при промывке крахмала (рис. 1б и 1в).

Для всех видов кислотной модификации крахмала характерно почти пропорциональное увеличение содержания сухих веществ в жидкой фазе по мере увеличения продолжительности обработки крахмальной суспензии (рис. 1в). В зависимости от условий обработки в жидкой фазе накапливаются продукты деполимеризации и деструкции полисахаридов крахмала. Поскольку гидролиз гликозидных связей протекает хаотично, в жидкой фазе при кислотной модификации крахмала накапливается некоторая часть олигосахаридов, продуктов гидролитического расщепления амилозы.

Предварительный эксперимент показал сложную зависимость свойств модифицированного крахмала от условий проведения реакции. Регулируя эти условия можно получать широкий

спектр крахмалов, отличающихся текучестью и способностью к структурообразованию. По результатам предварительного исследования были установлены уровни факторов и интервалы варьирования основных параметров процесса (табл. 1).

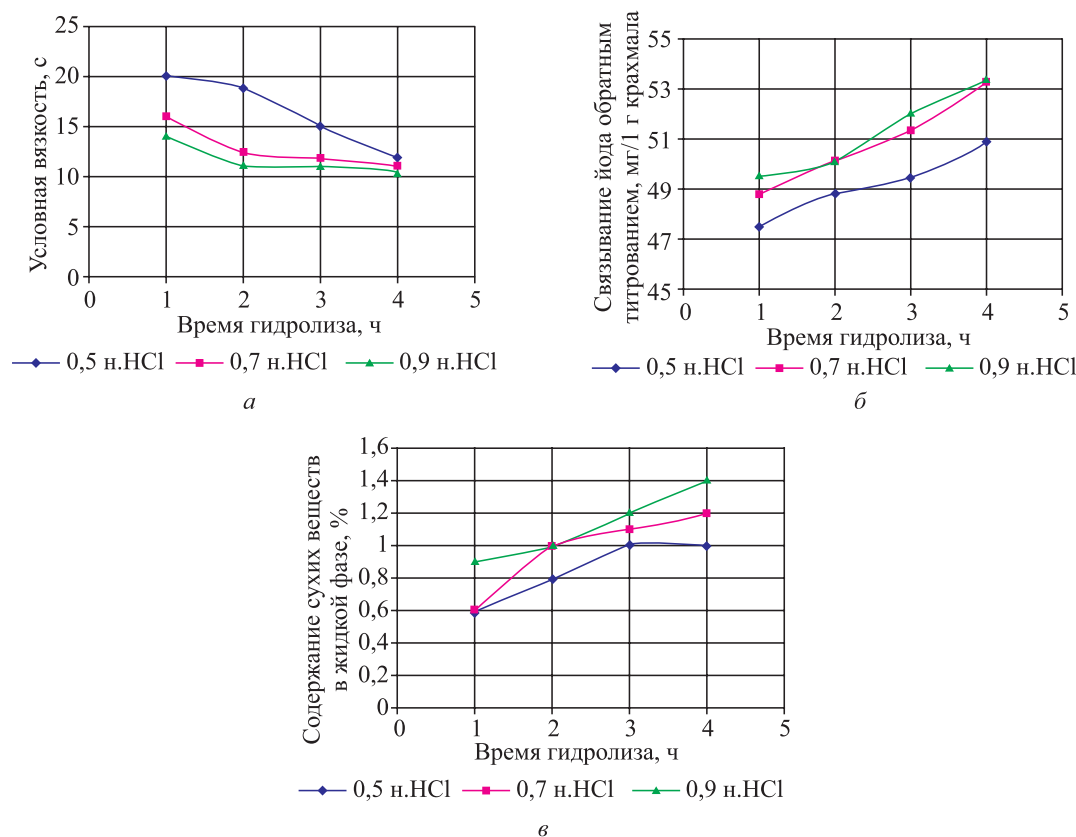


Рис. 1. Свойства кислотного гидролизованного картофельного крахмала: а – условная вязкость 6% клейстера; б – связывание йода обратным титрованием; в – накопления сухих веществ в жидкой фазе при фильтровании

Вторая серия опытов заключалась в исследовании влияния технологических условий кислотной модификации крахмала: концентрации кислоты, температуры и продолжительности обработки на свойства полученного крахмала. Эксперименты проводили согласно плану трехфакторного эксперимента второго порядка, который приведен в табл. 2. Для исследований готовили суспензию картофельного крахмала с концентрацией 35 %. Длительность обработки реакционной смеси в термостате изменялась от 3 до 24 ч, концентрация HCl – от 0,1 до 0,6 н. при изменении температуры от 25 до 50 °С. По окончании процесса кислотной обработки крахмала суспензию нейтрализовали раствором кальцинированной соды до pH 4,5–5,0, затем промывали на фильтре водой и высушивали.

Для оценки качества полученного модифицированного крахмала были определены следующие свойства и параметры: желирующая способность, текучесть клейстеров, содержание сухих веществ в фильтрате, после отделения жидкой фазы от нейтрализованного крахмала, способность связывать йод обратным титрованием и условная вязкость 6 %-го клейстера. По этим показателям были определены оптимальные параметры процесса модификации.

Одним из главных свойств кислотномодифицированного крахмала является способность образовывать жидкие клейстеры при высоком содержании сухих веществ и формировать студень при охлаждении. Метод оценки желирующей способности модифицированного крахмала состоит в органолептической оценке студня, который образуется при охлаждении клейстера концентрацией 8,5 % СВ. Опытным путем проверяли разжижение клейстера при варке пробы на желирующую способность (табл. 3). Полученные образцы студней оценивали по упругости

и эластичности структуры, прозрачности и способности выниматься из формы. Оценку каждому образцу выставляли по десятибальной шкале. Из полученных образцов были выделены лучшие. К ним можно отнести такие, где используется: 0,2 н. HCl при времени обработки на водяной бане 3 ч и температуре обработки 50 °С; 0,5 н. HCl при времени обработки на водяной бане 3 ч и температуре обработки 50 °С; 0,35 н. HCl при времени обработки на водяной бане 24 ч и температуре обработки 37 °С. Эти образцы имеют следующие характеристики: клейстер при варке жидкий, окраска студня почти белая, поверхность студня гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура.

Таблица 1. Уровни факторов и интервалы варьирования

Уровни факторов	Концентрация HCl, н.	Время, час	Температура, °С
	X_1	X_2	X_3
Нижний уровень	0,2	3	25
Основной уровень	0,35	13	37,5
Верхний уровень	0,5	22	50
Интервал варьирования	0,1	2	5
Уровень – α	0,1	1	20
Уровень + α	0,6	24	55

Таблица 2. Выбор необходимых опытов с помощью метода планирования эксперимента

Номер опыта	Температура, °С	Время, час	Концентрация HCl, н.
1	25	3	0,2
2	50	3	0,2
3	25	22	0,2
4	50	22	0,2
5	25	3	0,5
6	50	3	0,5
7	25	22	0,5
8	50	22	0,5
9	20	13	0,35
10	55	13	0,35
11	37,5	1	0,35
12	37,5	24	0,35
13	37,5	13	0,1
14	37,5	13	0,6
15	37,5	13	0,35
16	37,5	13	0,35
17	37,5	13	0,35
18	37,5	13	0,35
19	37,5	13	0,35

Таким образом, снижение концентрации кислоты и температуры обработки приводит к существенному увеличению срока обработки. Также, в ходе данной работы определяли текучесть модифицированного крахмала. Текучесть – важная характеристика модифицированного крахмала, который при нагревании образует жидкий клейстер. Метод базируется на определении объема жидкости, которая вытекает через лейку определенного диаметра за то же время, за которое соответственно вытекает 100 см³ дистиллированной воды. Полученные данные (табл. 4) свидетельствуют, что наиболее текучими были образцы, полученные с использованием 0,35 н. HCl при температуре обработки 55 °С в течении 12,5 ч, а также 0,35 н. HCl при времени обработки на водяной бане 24 ч и температуре обработки 37,5 °С.

Таблица 3. Оценка желирующей способности кислотногидролизованного картофельного крахмала

Условия кислотного гидролиза			Проба на желирующую способность	
Концентрация HCl, н	Время, час	Температура, °С	Описание	Оценка, баллы
0,2	3	50	Клейстер при варке жидкий, окраска белая, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	9
0,5	3	50	Клейстер при варке жидкий, окраска белая, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	9
0,2	22	50	Клейстер при варке жидкий, окраска белая, поверхность студня не ровная, от стенок сосуда отстает хорошо, структура рыхлая	7
0,5	22	50	Клейстер при варке жидкий, окраска белая, поверхность студня с неровностями, от стенок сосуда отстает хорошо, структура рыхлая	7
0,1	13	37	Клейстер при варке густой, мутный, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	6
0,35	13	37	Клейстер при варке загустевает, мутный, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает плохо, форму держит хорошо, упругая структура	7
0,35	13	37	Клейстер при варке загустевает, мутный, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает плохо, форму держит хорошо, упругая структура	7
0,6	13	37	Клейстер начинает загустевать в конце варки, мутный, поверхность студня с неровностями, от стенок сосуда отстает плохо, структура рыхлая	7
0,2	3	25	Клейстер при варке густой, мутный, поверхность студня с неровностями, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	2
0,5	3	25	Клейстер при варке загустевает, окраска почти белая, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	6
0,2	22	25	Клейстер при варке загустевает, окраска белая, поверхность студня с неровностями, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	8
0,5	22	25	Клейстер при варке загустевает, белый, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	8
0,35	13	55	Клейстер при варке жидкий, мутный, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	8

Окончание табл. 3

Условия кислотного гидролиза			Проба на желирующую способность	
Концентрация HCl, н	Время, час	Температура, °C	Описание	Оценка, балы
0,35	13	20	Клейстер при варке густой, окраска почти белая, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, структура рыхлая	3
0,35	1	37	Клейстер при варке густой, мутный, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	5
0,35	24	37	Клейстер при варке жидкий, белый, поверхность студня почти гладкая, от стенок сосуда отстает хорошо, форму держит хорошо, упругая структура	9

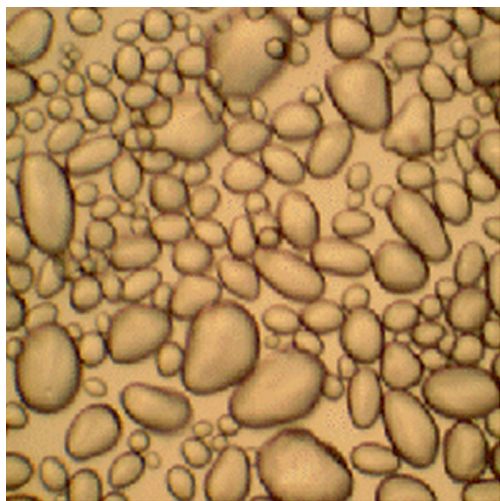
Содержание сухих веществ в фильтрате, полученном при отделении жидкой фазы после проведения реакции модификации, характеризует степень разрушения крахмальных зерен. По полученным данным (табл. 5) можно сделать вывод, что наиболее разрушены зерна крахмала у образцов, где использовались 0,35 н. HCl при длительности обработки на водяной бане 12,5 ч и температуре обработки 55 °C (СВ = 1,4), 0,5 н. HCl при времени обработки на водяной бане 19,5 ч и температуре обработки 27 °C (СВ = 1,2).

Таким образом, полученные данные подтверждают, что достичь определенных изменений в структуре полисахаридов можно регулированием всех трех параметров. При меньшей концентрации кислоты надо увеличивать температуру обработки до 55 °C, а увеличивая концентрацию HCl до 0,5–0,6 н. можно проводить реакцию при более низких температурах, регулируя время обработки.

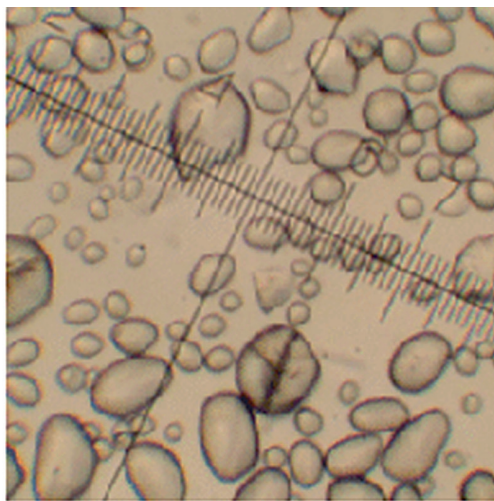
Для выявления механического повреждения крахмальных зерен определяли способность связывать йод обратным титрованием, которая выражается количеством йода (в мг), связанного 1 г крахмала. Из полученных данных (табл. 6) можно сделать вывод, что больше всего сорбируют йод, т.е. механически повреждены зерна, где использовались 0,6 н. HCl при времени обработки на водяной бане 12,5 ч и температуре обработки 37,5 °C и 0,35 н. HCl при времени обработки на водяной бане 24 ч и температуре обработки 37,5 °C.

Таблица 4. Оценка текучести кислотного гидролизованного картофельного крахмала

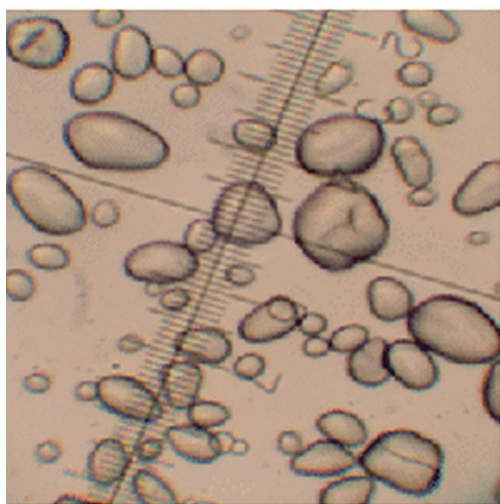
Условия кислотного гидролиза			Текучесть, мл
Концентрация HCl, н.	Время, час	Температура, °C	
0,2	5,5	48	95
0,5	5,5	48	96
0,2	19,5	48	96
0,5	19,5	48	97
0,15	12,5	37,5	98
0,35	12,5	37,5	94
0,35	12,5	37,5	94
0,6	12,5	37,5	95
0,2	5,5	27	95
0,5	5,5	27	97
0,2	19,5	27	98
0,5	19,5	27	99
0,35	12,5	55	97
0,35	12,5	20	95
0,35	1	37,5	97
0,35	24	37,5	98



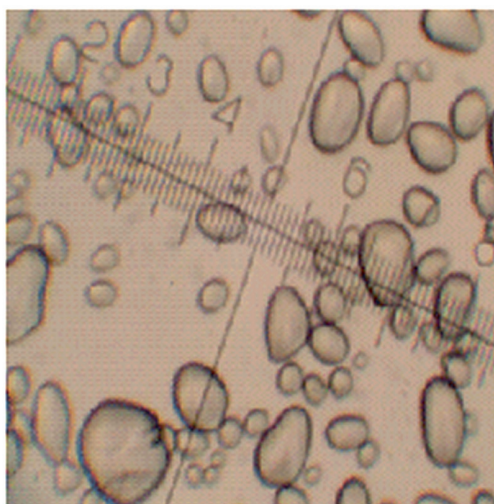
a



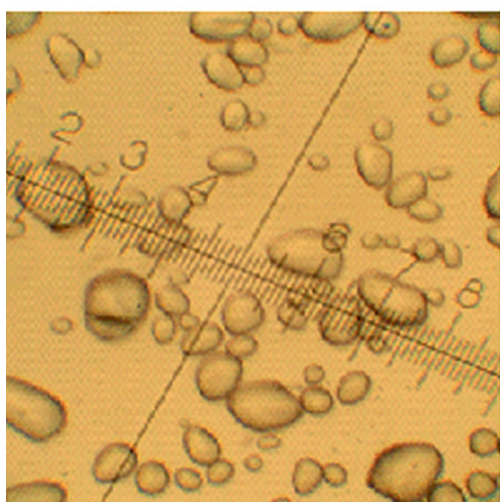
б



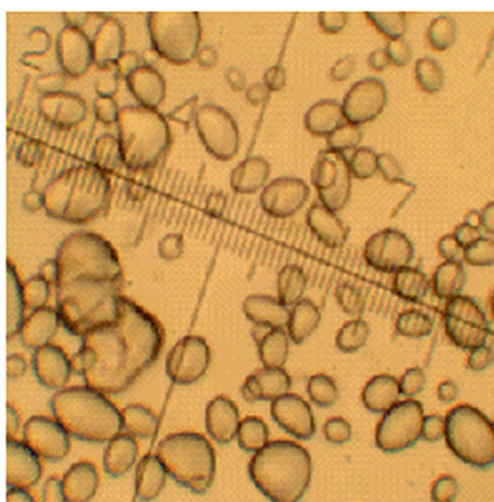
в



г



д



е

Рис. 2. Морфологический анализ нативного и кислотногидролизованного картофельного крахмала (увеличение в 660 р):
a – нативный; кислотногидролизованный: *б* – 0,2 н. HCl, 48 °С, 19,5 ч; *в* – 0,6 н. HCl, 37,5 °С, 12,5 ч;
г – 0,15 н. HCl, 37,5 °С, 12,5 ч; *д* – 0,35 н. HCl, 55 °С, 12,5 ч; *е* – 0,35 н. HCl, 37,5 °С, 24 ч

**Таблица 5. Содержание сухих веществ
в фильтрате кислотного гидролизованного картофельного крахмала**

Условия кислотного гидролиза			Содержание сухих веществ в фильтрате, %
Концентрация HCl, н.	Время, час	Температура, °C	
0,2	5,5	48	0,7
0,5	5,5	48	0,9
0,2	19,5	48	0,6
0,5	19,5	48	0,8
0,15	12,5	37,5	0,1
0,35	12,5	37,5	0,88
0,35	12,5	37,5	1
0,6	12,5	37,5	1
0,2	5,5	27	0,2
0,5	5,5	27	1
0,2	19,5	27	0,2
0,5	19,5	27	1,2
0,35	12,5	55	1,4
0,35	12,5	20	1
0,35	1	37,5	1
0,35	24	37,5	0,8

С помощью микроскопа были исследованы изменения в структуре крахмальных зерен, происходящие в результате действия химических реагентов при различной продолжительности обработки в водяном термостате (рис. 2). Микроскопические исследования показали, что зерна кислотного гидролизованного крахмала схожи с зернами нативного, однако наблюдается наличие трещин на поверхности, их количество и величина растут с повышением концентрации кислоты и времени обработки.

**Таблица 6. Способность кислотного гидролизованного картофельного крахмала
связывать йод обратным титрованием**

Условия кислотного гидролиза			Связывание йода обратным титрованием, мг/ 1 г АС крахмала
Концентрация HCl, н.	Время, час	Температура, °C	
0,2	5,5	48	48,2
0,5	5,5	48	52
0,2	19,5	48	50,7
0,5	19,5	48	51,4
0,15	12,5	37,5	48,23
0,35	12,5	37,5	50,77
0,35	12,5	37,5	49,5
0,6	12,5	37,5	52,7
0,2	5,5	27	55,21
0,5	5,5	27	51,4
0,2	19,5	27	51,4
0,5	19,5	27	51,4
0,35	12,5	55	48,2
0,35	12,5	20	46,96
0,35	1	37,5	40,6
0,35	24	37,5	52,7

Наиболее повреждены при обработке кислотой зерна крахмала, полученные при использовании 0,2 н. HCl при температуре 48 °С, время выдержки 19,5 ч (рис. 2б), а также при использовании 0,35 н. HCl при температуре 37,5 °С, время выдержки 24 ч (рис. 2е). Из наших наблюдений, преобладающее влияние на разрушение исходной структуры крахмального зерна имеет концентрация кислоты. Однако, изменяя концентрацию катализатора процесса – HCl, мы можем существенно влиять на продолжительность реакции.

Продолжительность реакции кислотной модификации крахмала – один из главных параметров технологического процесса, определяющий качество конечного продукта. Увеличение продолжительности обработки крахмала повышает степень его гидролиза, что отражается на реологических свойствах крахмального клейстера, его вязкости и способности к студнеобразованию.

Выводы. В ходе экспериментов было установлено, что оптимальными условиями получения желирующего кислотномодифицированного крахмала являются: концентрация кислоты 0,5 н., температура 48 °С при длительности обработки 5,5 ч.

Увеличение концентрации кислоты приводит к существенному уменьшению времени обработки крахмала, что согласуется с литературными данными о первоочередном разрушении аморфных зон крахмальных зерен вследствие действия кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Керр, Р.В. Химия и технология крахмала / Р.В. Керр, Ж.В. Цезар, Л.М. Кристенсен и др.; под ред. Р.В. Керра; пер. с англ. – М. : Пищепромиздат, 1956. – 579 с.
2. Химия и технология крахмала: Промышленные вопросы: пер. с англ.: под ред. Роя Л. Уилстера и Энжена Ф. Пашаля. – М. : Пищ. пром-сть, 1975. – 360 с.
3. Гулюк, Н.Г. Крахмал и крахмалопродукты / Н.Г. Гулюк, А.И. Жушман, Т.А. Ладур, Е. А. Штыркова. – М. : Агропромиздат, 1985. – 240 с.
4. Андреев, Н.Р. Основы производства нативных крахмалов / Н.Р. Андреев. – М. : Пищепромиздат, 2001. – 289 с.
5. Жушман, А.И. Модифицированные крахмалы / А.И. Жушман. – М. : Пищепромиздат, 2007. – 236 с.
6. Ловкис, З.В. Технология крахмала и крахмалопродуктов: Учеб. пособ. / З.В. Ловкис, В. В. Литвяк, Н.Н. Петюшев; РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию». – Минск: Асобный, 2007. – 178 с.
7. Трегубов, Н.Н. Технохимический контроль крахмало-паточного производства / Н.Н. Трегубов, М.М. Трегубова. – М.: Пищ. пром-сть, 1974. – 215 с.
8. Рихтер, М. Избранные методы исследования крахмала / М. Рихтер, З. Аугустат, Ф. Ширбаум; пер. с немец. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 182 с.

Рукопись статьи поступила в редакцию 11.05.2016

V.V. LITVYAK, M.S. ALEKSEENKO, E.V. HRABOVSKA, A.V. DANILEVYCH

OBTAINING ACID-MODIFIED STARCH AND THE STUDY OF ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Carried out acid hydrolysis of starch and investigated the physico-chemical properties. It is established that optimal conditions for obtaining gelling acid-modified starch are: acid concentration of 0,5 n., temperature 48 °С with for the duration of treatment of 5,5 hours. The increase in acid concentration resulted in a significant decrease in processing time starch, which testifies to the priority the destruction of amorphous areas of the starch granules due to the action of acid.