УДК 536.6:628.1.032:547.458.61

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАНУ ВОДИ В КРОХМАЛЬНИХ СУСПЕНЗІЯХ ТА КЛЕЙСТЕРАХ

Грабовська О.В., д-р техн. наук, професор, Парняков О.С., магістр
Національний університет харчових технологій,
Михайлик В. А., канд. техн. наук
Інститут технічної теплофізики НАН України

Методом диференціальної сканувальної калориметрії визначено вміст зв'язаної води в системі крохмаль-вода для різних видів крохмалю при зміні концентрації рідкої фази та в процесі клейстеризації.

The content of bound water in starch-water system, for different types of starch, by changing the concentration of liquid phase and in the process of gelation was determined by the method of differential scanning calorimetry

Ключові слова: калориметрія, крохмаль, клейстер, зв'язана вода.

У харчовій промисловості України широко використовуються різні види природного та модифікованого крохмалю. Для промислового виробництва крохмалю використовують різну крохмалевмісну сировину. Крохмале-патокова промисловість України переробляє на крохмаль та крохмалепродукти в основному кукурудзу та картоплю. Кукурудза належить до зернової сировини, що містить (85 – 87) % сухих речовин (СР), у бульбах картоплі масова частка сухих речовин становить лише 25 %, тому умови формування зерен крохмалю в цих рослинах принципово різні.

В залежності від сировини, з якої було вилучено крохмаль, він поділяється за типом кристалічності на три типи: А, В, С. Формування того чи іншого типу кристалічної структури зумовлено умовами вирощування сировини. Крохмаль типу А зустрічається у злакових культурах і відрізняється щільним пакуванням полісахаридів у крохмальному зерні. Крохмаль типу В вилучають з рослин ряду бульбових, він містить значно більшу кількість молекул води, половина з яких з'єднана з біополімером водневими зв'язками. Тип С – форма кристалічності крохмалю, яка рідко зустрічається у деяких рослинах.

Крохмаль різного типу відрізняється не тільки розміром та формою зерен, а й фізико-хімічними властивостями, серед яких – здатність до набухання та утворення клейстерів при нагріванні у воді. Серед природних видів крохмалю найбільше водопоглинання та в'язкість при відносно низьких температурах клейстеризації демонструє картопляний крохмаль.

Проте не завжди нативний крохмаль може задовольнити потреби як виробника, так і споживача, тому все частіше в харчовій промисловості використовують різні види модифікованого крохмалю.

Застосування різних способів обробки (фізичних, хімічних, біологічних) щодо природного крохмалю дозволяє істотно змінити його будову і властивості, до яких належать: гідрофільність (зокрема, здатність розчинятися в холодній воді), здатність до клейстеризації і драглеутворення, стійкість до нагрівання, впливу кислот, лугів. Модифікований крохмаль все більше привертає увагу спеціалістів харчової промисловості, що розробляють нові за складом і формою продукти харчування. Проводяться роботи з розроблення технологій нових видів модифікованого крохмалю, які дозволяють замінити агар, агароїд, гуміарабік, каррагінан, желатину, пектин. У якості структуроутворювачів найбільш широко використовують окиснений крохмаль [1, 2].

У технологіях одержання харчових продуктів з використанням крохмалю та крохмалепродуктів важливу роль відіграє процес гідратації. Від стану води в продукті, а саме від вмісту зв'язаної води, залежать його фізико-хімічні та органолептичні властивості. Тому все більше в лабораторіях наукових центрів світу займаються дослідженням гідратації біополімерів з використанням сучасних методів та методик.

Метою роботи було експериментальне визначення вмісту зв'язаної води в системі крохмаль-вода за участі різних видів крохмалю при зміні концентрації рідкої фази та в процесі клейстеризації.

Зважаючи на те, що термодинамічний метод, яким є диференціальна сканувальна калориметрія (ДСК), є найбільш інформативним та точним у визначенні стану води в біологічних об'єктах, ми застосували його для вивчення процесу гідратації крохмалю.

Методика визначення стану води у вологовмісних системах методом ДСК базується на властивості зв'язаної води не замерзати при охолодженні до температури рідкого азоту [3]. Визначивши теплоту фазового переходу з ДСК-кривих нагрівання охолодженої суспензії та знаючи ентальпію плавлення вільної води, розраховували її кількість. За різницею між загальним вмістом води та замерзаючою її часткою визначали кількість незамерзаючої води в системі [4].

Для дослідження були взяті зразки картопляного, кукурудзяного крохмалю, окисненого пероксидом водню картопляного крохмалю за участю каталізатора $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та окисненого картопляного крохмалю, отриманого в електромагнітному полі надвисокої частоти (НВЧ). Перед визначенням вмісту зв'язаної води у крохмалі різної вологості його спочатку заливали водою у співвідношенні один до десяти і залишали при 5 ºС на 24 години. Зразок вологого крохмалю поміщали в чашку калориметричного контейнера, де при кімнатній температурі підсушували до заданої вологості. Після цього контейнер герметично закривали і розміщували у калориметрі. Охолоджений до -150 °С зразок нагрівали зі швидкістю 4 К/хв, реєструючи ДСК-криві плавлення вільної води.

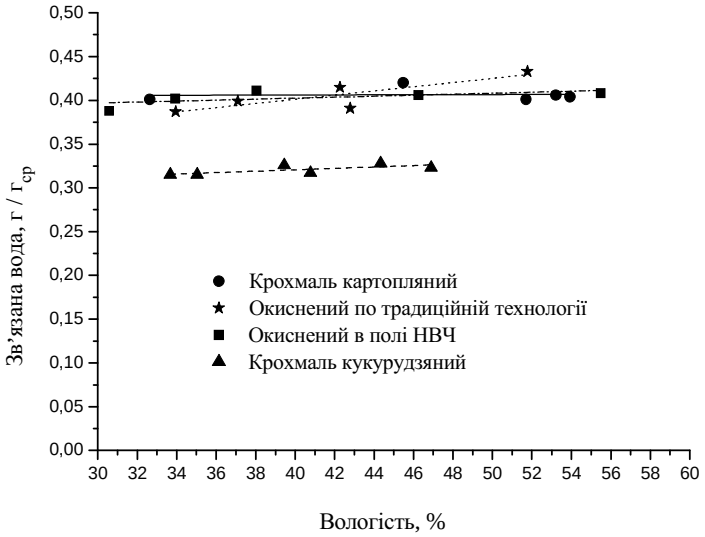

Рис. 1 – Залежність питомого вмісту зв'язаної води від вологості зразків нативного і окиснених крохмалів

Визначивши масу зв'язаної води у зразках, розрахували її питомий вміст у залежності від вологості крохмалю (рис. 1). З рисунка видно, що питомий вміст зв'язаної води в дослідженому інтервалі вологовмісту не залежить від вологості картопляного крохмалю, в той час як кукурудзяний крохмаль виявляє незначну залежність при значно меншій спроможності зв'язувати воду. Криві для нативного картопляного крохмалю та окисненого у полі НВЧ майже співпадають і вміст зв'язаної води в них не залежить від вологості, в той час як для окисненого традиційним способом крива має нахил, тобто вміст зв'язаної води зростає із зростанням вологості зразка. Це можна пояснити тим, що внаслідок деструкції полісахаридних ланцюгів, яка відбувається поряд із окисненням, характер міжмолекулярних взаємодій змінюється, зростає кількість активних гідрофільних груп у молекулах, що призводить до збільшення частки зв'язаної води при зростанні вологості зразка. Тобто, окиснений крохмаль, отриманий традиційним способом, зазнав більше деструктивного впливу реагентів, ніж отриманий із застосуванням поля НВЧ, який за дослідними даними близький до нативного крохмалю.

Вміст зв'язаної води в крохмалі, який містить ще й вільну воду, можна розрахувати, використовуючи одержані аналітичні рівняння, що апроксимують залежності, представлені на рис. 1:

— для картопляного

$$M_{кар} = 0{,}405 + 3{,}929 \cdot 10^{-5} \cdot W \qquad (1)$$

— для кукурудзяного

$$M_{кук} = 0{,}289 + 8{,}037 \cdot 10^{-4} \cdot W \qquad (2)$$

— для окисненого за традиційною технологією

$$M_{от} = 0{,}306 + 0{,}0239 \cdot W \qquad (3)$$

— для окисненого в полі НВЧ

$$M_{НВЧ} = 0{,}380 + 5{,}631 \cdot 10^{-4} \cdot W \qquad (4)$$

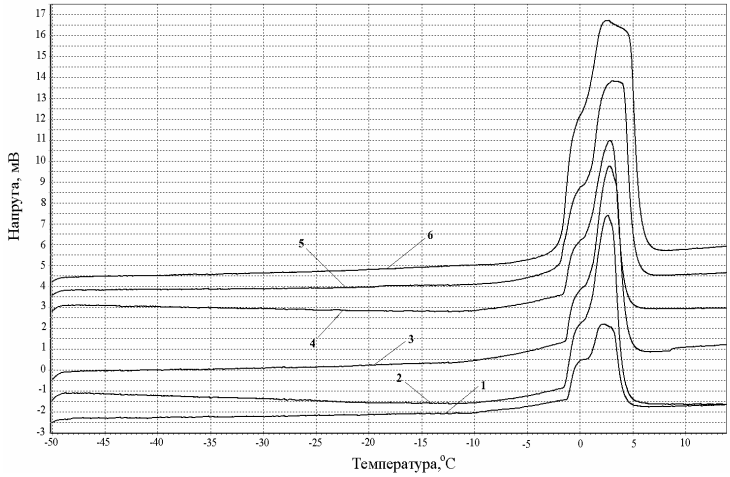

Рис. 2 – ДСК-криві плавлення вільної води в суспензії картопляного крохмалю, витриманого 15 хв при температурі: 1 – 18; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70 °С

Значення граничного вологовмісту, що визначає межу, за якою в системі відсутня вільна вода, для нативних картопляного (0,40 г води/г СР) та кукурудзяного (0,31 г води/г СР) крохмалів розрахували, використовуючи рівняння, одержані шляхом апроксимації залежностей питомої теплоти плавлення води *Q* (Дж/ г СР) від вологовмісту *U* [4]:

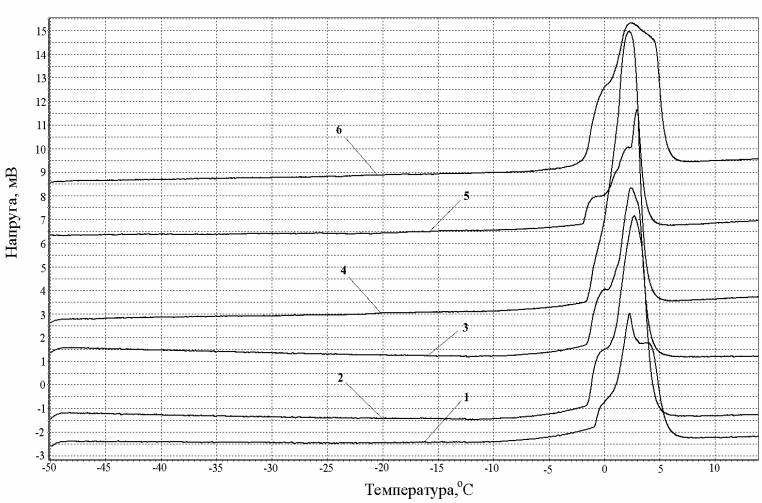

Рис. 3 – ДСК-криві плавлення води в суспензії кукурудзяного крохмалю, витриманого 15 хв при температурі: 1 – 20; 2 – 30,5; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60; 6 – 70 °С

— для картопляного

$$Q_{кар} = -0{,}132 + 0{,}3293 \cdot U \qquad (5)$$

— для кукурудзяного

$$Q_{кук} = -0{,}102 + 0{,}3260 \cdot U \qquad (6)$$

Дослідження зміни вмісту зв'язаної води в процесі клейстеризації проводили у крохмальних суспензіях з вихідною концентрацією твердої фази 10 %, які попередньо витримували (12-15) годин при кімнатній температурі (18-20 °С). Після витримки протягом 15 хв у термостаті при постійному перемішуванні за однієї з температур: 30, 40, 50, 60 та 70 °С, одержаний продукт охолоджували до кімнатної температури, відбирали зразок, закривали його в герметичний контейнер і одразу поміщали в калориметр. Отримані ДСК-криві плавлення води в суспензіях всіх видів крохмалю (рис. 2 та 3) мають специфічну форму, яка відрізняється від ДСК-кривих плавлення води в паренхімних тканинах рослинного походження та в розчинах вуглеводів [4-6]. Плавлення розпочинається при -11 °С та спостерігається у вигляді практично лінійного наростання потужності теплопоглинання до характерної точки, яка з ростом температури обробки суспензій помітно зміщується в бік низьких температур (рис. 2, криві 1-4 та рис. 3, криві 1-5). Після досягнення цієї точки потужність теплопоглинання різко зростає. З початком процесу клейстеризації картопляного (криві 5 та 6, рис. 2) та кукрудзяного (крива 6, рис. 3) крохмалю змінюється форма ДСК-кривих, характерна точка зникає. З лінійного зростання теплопоглинання воно перетворюється в експоненціальне, що віддзеркалює зміну в структурі суспензії – формування однорідності, характерної для клейстеру.

Низька температура плавлення крохмальних суспензій, ймовірно, пов'язана із розташуванням води в порах крохмальних зерен, причому повільне наростання теплопоглинання з ростом температури може бути наслідком плавлення води в порах різного розміру.

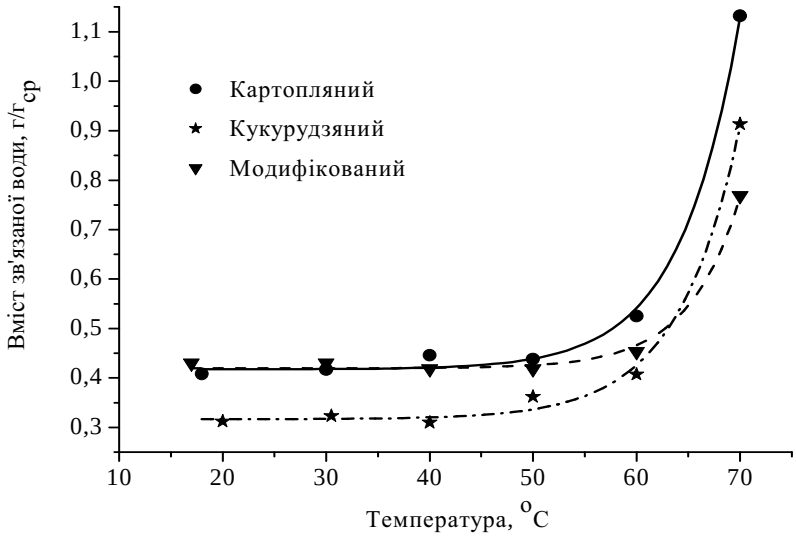

Рис. 4 – Зміна вмісту зв'язаної води у суспензіях різних видів крохмалю в процесі клейстеризації (вміст твердої фази у вихідних суспензіях – 10 %)

За експериментальними даними побудовані залежності питомого вмісту зв'язаної води від температури (рис. 4).

Як видно, питомий вміст зв'язаної води в суспензії картопляного крохмалю з ростом температури починає помітно збільшуватись від кімнатної температури, проте до (45-50) °С це зростання має, практично, лінійний характер. Після досягнення суспензією 50 °С вміст зв'язаної води стрімко зростає до температури клейстеризації, збільшуючись у 2,6 рази.

Питомий вміст зв'язаної води в суспензії кукурудзяного крохмалю до 40 °С практично не змінюється, потім починає повільно наростати до 50 °С. Подальший підйом температури до 70 °С призводить до

прискореного збільшення вмісту зв'язаної води, значення якого при 70 ºС в 3,0 рази більше ніж при 40 ºС.

При кімнатній температурі вміст зв'язаної води у суспензії картопляного крохмалю в 1,3 рази перевищує її вміст в суспензії кукурудзяного крохмалю, що узгоджується з даними досліджень щодо водоутримання та результатами рентгеноструктурного аналізу крохмалів зі структурою типу В- та А-амілози.

Вміст зв'язаної води в суспензії окисненого крохмалю в інтервалі (17-50) ºС практично не змінюється. Лише подальше підвищення температури призводить до прискореного зростання її вмісту.

Виходячи з отриманих результатів видно, що в інтервалі (17-70) ºС система картопляний крохмаль-вода має найвищий вміст зв'язаної води, що є наслідком високих водоутримувальних властивостей картопляного крохмалю, пов'язаних з його будовою. Він також більш чутливий до зміни температури, його гідратація починає зростати при найменшому підвищенні температури. Це можна пояснити більшим вмістом розгалуженої амілопектинової фракції у картопляному крохмалі порівняно з кукурудзяним і менш щільним пакуванням полісахаридів у крохмальних зернах.

Отримані експериментальні дані залежності питомого вмісту зв'язаної води M в суспензіях картопляного, кукурудзяного та окисненого в електричному полі НВЧ крохмалю від температури t були апроксимовані з коефіцієнтом кореляції R експоненціальними рівняннями:

— для картопляного $M_{кар} = 0{,}417 + 3{,}53\cdot10^{-6}\,e^{(-t/-5{,}73)}$ $R = 0{,}998$ (7)

— для кукурудзяного $M_{кук} = 0{,}316 + 4{,}34\cdot10^{-6}\,e^{(-t/-5{,}92)}$ $R = 0{,}996$ (8)

— для окисненого $M_{НВЧ} = 0{,}419 + 1{,}34\cdot10^{-7}\,e^{(-t/-4{,}98)} + 1{,}34\cdot10^{-7}e^{(-t/-4{,}98)}$ $R = 0{,}995$ (9)

Одержані аналітичні рівняння залежностей питомого вмісту зв'язаної води в системі крохмаль-вода від температури дозволяють у встановлених межах вологості та температури розраховувати вміст зв'язаної води в досліджених видах крохмалю та клейстерах.

Висновки

Методом низькотемпературної ДСК проведено дослідження вмісту зв'язаної води в системі крохмаль-вода в залежності від концентрації рідкої фази та в процесі клейстеризації.

Показано, що вміст зв'язаної води не залежить від вологості картопляного крохмалю, в той час як кукурудзяний крохмаль проявляє незначну залежність при значно меншій спроможності зв'язувати воду.

Одержано значення вмісту зв'язаної води в суспензіях нативних картопляного та кукурудзяного крохмалів, а також картопляного модифікованого окисненням H_2O_2 з каталізатором $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ в електромагнітному полі НВЧ в інтервалі температур від кімнатної до температури клейстеризації.

Показано, що картопляний крохмаль, у порівнянні з кукурудзяним та картопляним модифікованим, має найвищу водоутримувальну здатність. Клейстер картопляного крохмалю при 70 ºС має в 1,2 рази вищий вміст зв'язаної води ніж клейстер кукурудзяного крохмалю.

Література

1. Баранов В.С., Сиданова М.Ю., Желковская М.А. Студнеобразователи для кондитерской промышленности. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1981. – Вып. 9. – 24 с.
2. Жушман А.И., Быкова С.Т., Коптелова Е.К. Новые виды модифицированых крахмалов и их применение. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1976. – 37 с.
3. Франкс Ф. Свойства водных растворов при температурах ниже 0 °С / Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. Под ред. Ф. Франкса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 388 с.
4. Михайлик В.А., Давыдова Е.О. Исследование состояния воды в сахаросодержащем растительном сырье при его обезвоживании // Промышленная теплотехника. – 2000. – Т.22, № 5–6. – С. 50-54.
5. Михайлик В.А., Давыдова Е.О., Манк В.В. Исследование гидратации сахарозы методом низкотемпературной сканирующей калориметрии. – Горький: Термодинамика органических соединений, 1989. – С. 76-80.
6. Снєжкін Ю.Ф., Михайлик В.А., Дмитренко Н.В. Динаміка зміни стану води в паренхімних тканинах рослин при сушінні // Промышленная теплотехника. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 21-26.