

6. Гулый, И. С. Пектин. Производство пектина и пектиновых экстрактов [Текст] / И. С. Гулый, Л. В. Донченко, В. В. Нелина, Н. С. Карпович. – К.: Ассоциация «Пектин», 1992. – 56 с.
7. Нелина, В. В. Физико-химические свойства пектиновых веществ. Разработка и совершенствование технологий пектина и пектинопродуктов [Текст] / В. В. Нелина. – Краснодар : Кубанский государственный аграрный университет, 1996. – 102 с.
8. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина; 2-е изд. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 171 с.
9. Вода в пищевых продуктах [Текст] / под ред. Р. Б. Дакуорта; пер. с англ. Р. Н. Евтеевой, Г. Е. Русановой. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 376 с.
10. Нечаев, А. П. Пищевая химия: Учебник для студентов вузов [Текст] / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова; Нечаев, А. П.; 2-е издание, перер. и испр. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с.
11. Франке, Ф. Вода и водные растворы при температуре ниже 0 °С [Текст] / Ф. Франке. – Киев.: Наук, думка, 1985. – 338 с.
12. Фаррар, Т. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР [Текст] / Т. Фаррар, Э. Беккер. – М.: Мир, 1973. – 163 с.

Проведені визначення термогравіметричних показників та диференціально термічний аналіз нативних та екструдованих видів кукурудзяного, пшеничного, картопляного і тапіокового крохмалю. На основі аналізу даних здійснено порівняльну характеристику кількості адсорбційно та капілярно зв'язаної вологи досліджуваних зразків. Вивчено вплив процесу екструдвання та наявності кристалічних структур крохмалю на енергію зв'язку вологи

Ключові слова: термогравіметричний аналіз, екструзія, структура крохмалю, адсорбована волога, енергія активації

Проведены определения термогравиметрических показателей и дифференциально термический анализ нативных и экструдированных видов кукурузного, пшеничного, картофельного и тапиокового крахмала. На основе анализа данных осуществлена сравнительная характеристика количества адсорбционно и капиллярно связанной влаги исследуемых образцов. Изучено влияние процесса экструдирования и наличия кристаллических структур крахмала на энергию связи влаги

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, экструзия, структура крахмала, адсорбционная влага, энергия активации

УДК 637.34

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.33116

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСТРУДОВАНИХ ТА НАТИВНИХ ВИДІВ КРОХМАЛЮ

В. Я. Пічкур
Аспірант*

E-mail: pichkurvitaly@ukr.net

М. М. Лазаренко

Кандидат фізико-математичних наук***

E-mail: maxs@univ.kiev.ua

О. М. Алексєєв

Кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник***

E-mail: Alan@univ.kiev.ua

В. М. Ковбаса

Доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри*

М. В. Лазаренко

Кандидат фізико-математичних наук, доцент

Кафедра фізики**

*Кафедра хлібопекарських і кондитерських виробництв

**Національний університет харчових технологій

вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

***Кафедра молекулярної фізики

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

вул. Володимирська, 60, м. Київ, Україна, 01033

1. Вступ

Сучасна харчова промисловість виробляє велику кількість різноманітних продуктів харчування. Широкої популярності набувають вироби готові до вживання або ж ті, тривалість приготування яких зведена до мінімуму. Одним із ефективних методів отримання таких виробів, в асортимент яких входять сухі сніданки, снеки, кукурудзяні палички, зернові пластівці, набухаючі види крохмалю є процес екструзії, в основі якого лежить високотемпературна,

короткочасна гідротермічна та механічна обробка сировини.

Основною складовою наведених продуктів харчування є крохмаль, який буде визначати режими проведення технологічних параметрів виробництва та показники якості готових продуктів. Основними технологічними властивостями екструдатів на основі крохмалю є здатність набухати та розчинятись за кімнатних температур, проте в залежності від вихідної сировини та умов обробки кінцеві показники будуть відрізнятись [1].

Дослідження стану вологи та термографічних параметрів дає змогу краще зрозуміти основні принципи структури та складу різних видів нативного і екструдованого крохмалю, а також можливість прогнозування їхньої поведінки та властивостей в процесі технологічного оброблення.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Крохмаль – друга, найбільш поширена речовина біомаси в природі після целюлози, яка утворюється в процесі фотосинтезу в хлоропластах зеленого листа і накопичується у вигляді гранул в амілопластах коренеплодів, стебел, цибулин, горіхів та насінні рослин як запасна форма вуглеводів [1].

Він є природним, дешевим, поновлювальним, біологічно розкладним та найбільш поширеним резервним полісахаридом в рослинах. На міжнародному ринку виробництва крохмалепродуктів використовують сировинну базу основним сегментом якої є кукурудза – 74 %, маниока – 10 %, пшениця – 8 % та картопля – 7%, інші види сировини займають біля 1% [2].

Крохмаль, лат. *Amylu* ($C_6H_{10}O_5$)_n – рослинний високомолекулярний полісахарид амілози і амілопектину, мономером якого є α -D-глікозидний залишок [3]. Лінійні полісахаридні ланцюги крохмалю зазвичай мають як лівозакручену так і правозакручену спіральну структуру, яка була запропонована ще в 1937 р. [3]. На основі графіків дифракції рентгєнівських променів були визначені три основні типи кристалічності крохмальних зерен і позначені як тип А, тип В і тип С.

Було помічено вплив молекул води на інтенсивність малокутового дифракційного піку [4]. Повідомляється, що велику роль в створенні кристалічної структури В-типу відіграють молекули води [5], яка виступаючи в якості «структуруювача» зумовлює вирівнювання молекул крохмалю (створює впорядковану структуру) [5]. З іншого боку, вчені [6] розвинули уявлення про структуру, в якій молекули води розташовані в кубічній ґратці А-типу. Для отримання дифракційної картини структури гранули необхідна мінімальна гідратація крохмалю молекулами води у 8 %, після чого піки кристалічності зникають, що може свідчити про зміни в структурі; зі збільшенням гідратації до 25–30 % положення й інтенсивність піків змінюються, а далі практично не проявляються [7]. Зразок крохмалю, з ступенем гідратації близько 27 %, відповідає добре впорядкованій кристалічній ґратці крохмалю, що свідчить про можливість розташування молекул води в структурі крохмального зерна без створення видимих дефектів [6, 7].

Використовуючи метод ЯМР-спектроскопії для картопляного крохмалю [8], показано, що вода замерзає в об'ємній фазі, при зволоженні більше ніж 33 %, отже цілком імовірно, що деякі молекули води можуть рухатися і вільно переміщатимуться між молекулами вуглеводів, енергія їх зв'язку буде незначна, що пояснює їх здатність до замерзання.

Важливими особливостями типів кристалічності крохмалю є наступні:

Тип А. Структуру кристалічності А-типу має амілопектин, довжина ланцюгів якого складає 23–29

глікозидних залишки між точками розгалуження. Водневі зв'язки між гідроксильними групами молекул амілопектину призводять до формування подвійних спіральних ланцюгів, які в свою чергу утворюють моноклінну елементарну комірку зображену на рис. 1, а. Даний тип кристалічності містить лише 8 молекул води в комірниці між подвійними спіралями і часто зустрічається для крохмалю із зернових культур [5, 9].

Тип В. Кристалічність В типу представлена на рис. 1, б, містить амілопектин з довжинами ланцюгів 30–40 глікозидних одиниць між точками розгалуження. Він має гексагональну елементарну комірку, центральний канал якої оточений 6-ма подвійними спіральними ланцюгами та заповнений водою (32–36 H_2O на 1 комірку). Даний тип кристалічності характерний для крохмалю з картоплі, бананів а також високоамілозних видів крохмалю [10].

Тип С. Структура кристалічності типу С включає в себе ланцюги амілопектину, довжина між точками розгалуження яких складає 30–44 глікозидних залишки і є комбінацією типу А і типу В. Він характерний для крохмалю з гороху, квасолі, тапіоки тощо [10].

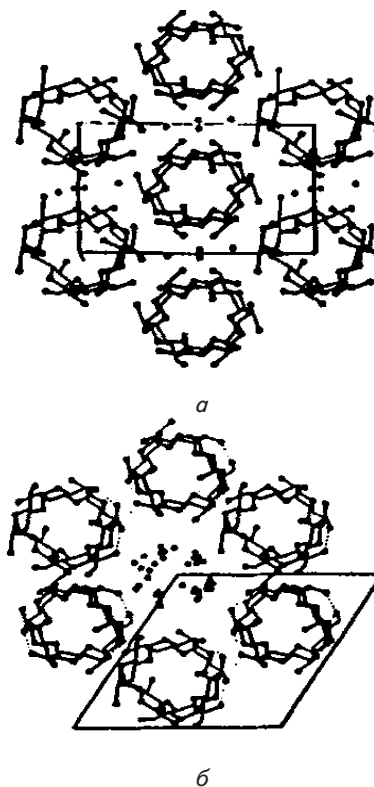


Рис. 1. Типи кристалічності крохмальних гранул: а – А-тип кристалічності; б – В-тип кристалічності

В процесі екструзійного оброблення відбувається руйнація нативної структури крохмальних зерен. У зв'язку з вибухоподібним видаленням вологи змінюється її кількість, співвідношення а також термографіметричні показники [11]. Дослідження та детальний аналіз термографічних даних нативного та екструдованого крохмалю а також їх порівняння проливає світло на окремі аспекти форм зв'язку вологи з крохмалем різного походження.

3. Ціль та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету дослідити особливості стану вологи в нативних та екструдованих видах крохмалю з метою обґрунтування структурних змін, які відбулися в процесі екструзії.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- провести визначення термогравіметричних показників та диференціально термічний аналіз дослідних зразків;
- на основі аналізу даних, здійснити порівняльну характеристику кількості адсорбційно та капілярно зв'язаної вологи;
- вивчити вплив процесу екструдкування та виду крохмалю на форми зв'язку вологи.

4. Матеріали і методи досліджень теплофізичних процесів нативних і екструдованих видів крохмалю

Для дослідження були використані нативні та екструдовані кукурудзяний, пшеничний, картопляний та тапіоковий види крохмалю після витримування їх в ексикаторі з метою видалення капілярно зв'язаної вологи адсорбованої з навколишнього середовища.

Термогравіметричний аналіз проведений за допомогою Дериватографа Q-1500D. Були отримані залежності відносної зміни маси $\Delta m/m_0$ (рис. 2) та похідної зміни маси ДТГ (рис. 3) від температури для різних зразків крохмалю.

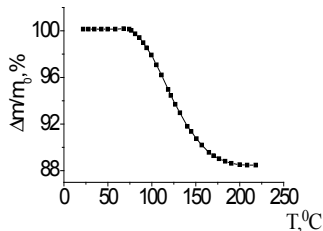


Рис. 2. Температурна залежність відносної зміни маси крохмалю $F = \Delta m/m_0$

Можна припустити, що втрата маси зразком пов'язана з випаровуванням вологи, яка знаходиться в зразку в різних станах. Тому залежність ДТГ було розділено на піки за допомогою розподілу Гауса (рис. 4).

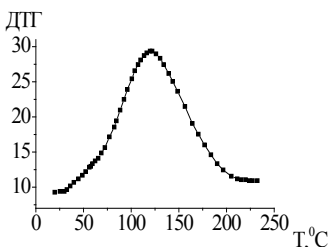


Рис. 3. Температурна залежність похідної зміни маси $f = dF/dT$ для кукурудзяного крохмалю

Залежність ДТГ оптимально можна описати трьома піками з максимумами при температурах $T_1 = 55^\circ\text{C}$, $T_2 = 120^\circ\text{C}$ та $T_3 = 170^\circ\text{C}$.

Перший пік (f_1) пов'язаний з випаровуванням капілярно зв'язаної води, другий (f_2) – руйнуванням мономолекулярних гідратних шарів навколо молекул амілози та амілопектину та адсорбційно зв'язаної вологи, а третій пік (f_3) – з термоокислювальною деструкцією зразка. Вода в гідратній оболонці пов'язана з молекулами амілози та амілопектину в крохмалю водневими зв'язками, які при нагріванні розриваються.

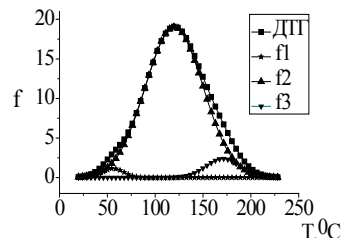


Рис. 4. Апроксимація залежності ДТГ для кукурудзяного крохмалю за допомогою розподілу Гауса з трьома піками

Методи розрахунку кінетичних параметрів процесу дегідратації, таких як енергія активації (E) та передекспоненційний фактор (k_0), описані у роботах [12]. Звичайно застосовують лінійний закон зміни температури.

Кінетичне рівняння процесу десорбції може бути записане як [12]:

$$d\Theta/dt = -k\Theta^n; k = (-d\Theta/dt)/\Theta^n. \tag{1}$$

Ступінь покриття молекул крохмалю водою (Θ) змінюється від 1 – заповнення для вихідного матеріалу до 0 – вся вода дегідратована. Порядок реакції (n) – ціле число від 1 до 3, припускається, що він відомий з експерименту. Константа швидкості реакції (k), може бути записана як

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \tag{2}$$

де R – універсальна газова стала. Значення E приймається у цьому наближенні за сталу, що означає еквівалентність усіх гідратаційних центрів поверхні молекул крохмалю. Підставляючи рівняння (1) у рівняння (2) та логарифмуючи одержуємо:

$$\ln k = \ln[-(d\Theta/dt)/\Theta^n] = \ln k_0 - E/RT. \tag{3}$$

Маючи на увазі початкові умови $\Theta_{t=0} = 1$, $\Theta_{t=\infty} = 0$ та проведення експерименту при сталій швидкості нагрівання (β), тобто лінійну залежність температури від часу

$$T(t) = T_0 + \beta t, \tag{4}$$

можуть бути записані такі вирази:

$$\Theta(t) = S_T/S_0; -d\Theta/dt = \beta f_2/S_0, \tag{5}$$

де S_0 та S_T – відповідно площі на графіку f_2 під усім піком та частиною піка від T до ∞

$$S_T = \int_T^\infty f_2 dT; S_0 = \int_0^\infty f_2 dT. \tag{6}$$

Якщо усі припущення, закладені у цей метод, коректні та порядок реакції n обраний вірно, то залежність $\ln[(-d\Theta/dt)/\Theta^n]$ від оберненої температури (рівняння 3) є лінійною в усьому інтервалі температур. Маючи експериментальні значення f_2 та β , за виразами (5) та (6) одержують Θ та $d\Theta/dt$, параметри неізотермічної кінетики k_0 та E розраховують з рівняння (3). Перевагою вищенаведеної процедури є використання всього масиву експериментальних даних, включаючи високотемпературну частину термограми, що є особливо важливим при визначенні порядку n , встановленні механізму реакції та адекватності моделі.

З побудованих залежностей $\ln[(-d\Theta/dt)/\Theta^n]$ від оберненої температури для досліджуваних зразків видно (рис. 5), що залежність приймає лінійну форму при $n=1.5$.

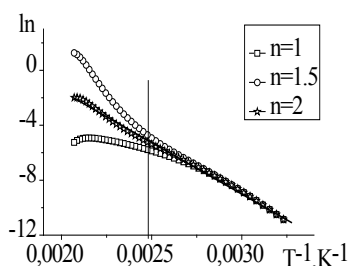


Рис. 5. Залежності $\ln[(-d\Theta/dt)/\Theta^n]$ від оберненої температури

Дробний порядок реакції вказує зазвичай на одночасне протікання декількох етапів реакції, які мало відрізняються один від одного за швидкістю, або на проходження зворотних реакцій. Це може бути також наслідком участі в реакціях атомів поряд з молекулами.

5. Результати досліджень та їх обговорення

За даними термогравіметричного аналізу – зміни маси зразка і апроксимації залежності ДТГ, можна з достатньою точністю визначити кількість зв'язаної та вільної вологи відповідно до класифікації О. П. Ребіндера, яка буде характеризувати гідрофільність дослідних зразків. Зведені дані аналізу по кількості ((I) – капілярно зв'язаної вологи, (II) – адсорбційно зв'язаної вологи і (III) – втрата маси внаслідок термоокислювальної деструкції) представлені в табл. 1.

З наведених даних видно (табл. 1), що гідрофільність та доступність гідроксильних груп крохмалю обробленого в екструдері зростає. Це пояснюється тим, що в процесі екструдювання крохмаль піддається комбінованій дії температури, тиску і сили здвигу. Внаслідок цього виникають поля напруження та дисипація енергії. Релаксація даних полів призводить до термодеструкції крохмальних ланцюгів, повної втрати нативної впорядкованої структури крохмалю та спіральної будови ланцюгів крохмалю з утворенням в основній мірі аморфної структури, яка в свою чергу буде сприяти збільшенню тиску набухання, достатнього для подолання сил зчеплення між окремими ланцюгами крохмалю. Це, а також збільшення кількості вільних гідроксильних груп призводить до наявності більшої кількості

адсорбційно зв'язаної вологи у зразках екструдованих видів крохмалю в порівнянні з нативними

Таблиця 1

Зведені результати стану вологи в дослідних зразках крохмалю

| Назва зразка | Загальна вологи зразків, % | Загальна втрата маси, моль/кг сухого зразка | I | II | III |
|----------------------------|----------------------------|---|-----------------------|-----|-----|
| | | | моль/кг сухого зразка | | |
| Кукурудзяний нативний | 10,06 | 6,2 | 0,4 | 3,6 | 2,2 |
| Кукурудзяний екструдований | 9,06 | 5,5 | відсутня | 5,1 | 0,4 |
| Пшеничний нативний | 11,09 | 6,9 | 1,0 | 4,2 | 1,7 |
| Пшеничний екструдований | 9,36 | 5,7 | відсутня | 5,1 | 0,3 |
| Картопляний нативний | 12,35 | 7,8 | 1,0 | 4,9 | 1,9 |
| Картопляний екструдований | 9,26 | 5,7 | відсутня | 5,1 | 0,3 |
| Тапіоковий нативний | 13,30 | 8,5 | 1,7 | 5,1 | 1,7 |
| Тапіоковий екструдований | 9,67 | 5,9 | відсутня | 5,3 | 0,4 |

За результатами аналізу спостерігається більша кількість адсорбційно зв'язаної вологи для картопляного та тапіокового нативного крохмалю в порівнянні з зерновими, що зумовлено наявністю В та С-типу кристалічної структури, яким характерна присутність «водневих каналів». Для зернових видів крохмалю її кількість менша, що пояснюється наявністю А-типу кристалічної структури. Відсутність для екструдованих зразків крохмалю вільної (капілярно-зв'язаної) вологи, яка була видалена витриманням зразків у ексикаторі, підтверджує утворення однорідної, гідрофільної, аморфної структури екструдованих видів крохмалю. Натомість, нативні види крохмалю після витримки в ексикаторі все ще містили даний тип зв'язку вологи, видалення якій перешкождала упорядкована кристалічна структура полісахаридів крохмалю.

Результати аналізу піків f_2 , які описують процес видалення адсорбційно зв'язаної вологи нативних та екструдованих видів крохмалю представлені на рис. 6.

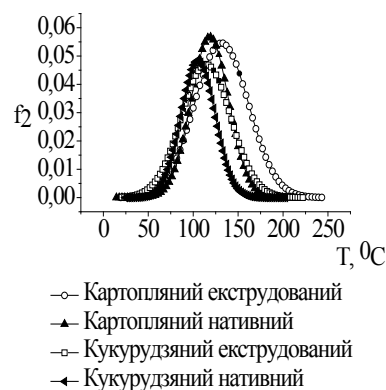


Рис. 6. Піки ДТГ нативних та екструдованих видів крохмалю

З кривих на рис. 6 чітко спостерігається залежність процесу видалення вологи від ботанічного походження крохмалю а отже і структури кристалічної решітки. Також спостерігається різниця в стані вологи між вихідним та екструдованим зразком крохмалю.

За даними результатів диференціально-термічного аналізу розраховані енергія активації (E) та передекспоненційний фактор (k_0) за температур максимального видалення абсорбційно зв'язаної вологи, які наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика енергії активації та передекспоненційного фактора різних видів крохмалю

| Назва зразка | Передекспоненційний фактор (k_0) | | Енергія активації (E) кДж/моль | |
|--------------|--------------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| | нативний | екструдований | нативний | екструдований |
| Кукурудзяний | 19,67046 | 11,85832 | 78,691780 | 56,5244 |
| Пшеничний | 15,96026 | 10,62136 | 69,2485700 | 53,5699 |
| Картопляний | 18,89595 | 11,28981 | 79,1639119 | 57,369 |
| Тапіоковий | 18,59494 | 11,16519 | 79,505884 | 56,969 |

З отриманих даних видно, що енергія активації, а також передекспоненційний фактор для екструдованих зразків на порядок нижче порівняно з нативними, та знаходяться майже на одному рівні. Тобто можна стверджувати, що енергія зв'язку адсорбційно зв'язаної вологи прямо залежить від структури крохмалю. Утворена в результаті екструзії аморфна структура збільшує кількість адсорбційно зв'язаної вологи в структурі крохмалю внаслідок збільшення кількості доступних гідроксильних груп, що і обумовлює підвищення її гідрофільності. Отже такий крохмаль, порівняно з нативними, буде легко поглинати або ж віддавати капілярно зв'язану вологу в залежності від зміни умов навколишнього середовища. При наявності кристалічних структур нативних видів крохмалю в яких вода відіграє роль в побудові того чи іншого типу кристаліч-

ності, енергія зв'язку є вищою в результаті ускладненого процесу вивільнення молекул капілярно зв'язаної води з впорядкованих структур крохмальної гранули.

6. Висновки

З проведених термогравіметричного та диференціально-термічного досліджень встановлено дані кількості капілярно та адсорбційно зв'язаної вологи в зразках нативного і екструдованого видів крохмалю, а також значення енергії активації молекул води за температур максимального видалення вологи. Більша кількість адсорбційно зв'язаної вологи для крохмалю з коренеплодів у порівнянні із зерновими свідчить про вплив наявного типу кристалічної будови в крохмальних зерен на кількість вологи та форми її зв'язку для нативних видів крохмалю. Зростання значень кількості адсорбційно зв'язаної вологи крохмалю після екструзії в порівнянні з нативними пояснюється втратою кристалічної структури крохмальних зерен та збільшення кількості вільних гідроксильних груп.

Відсутність вільної (капілярно-зв'язаної) вологи у зразках екструдованих видів крохмалю після витримання в ексікаторі, підтверджує утворення в процесі екструзії однорідної, гідрофільної та аморфної структури крохмалю. Натомість, нативні види крохмалю все ще містили даний тип зв'язку вологи, для видалення якої перешкождала упорядкована кристалічна структура полісахаридів крохмалю.

Відповідно до представлених значень енергії активації прослідковується зменшення енергії активації вологи для екструдованих видів крохмалю в порівнянні з нативними, що підтверджує вплив кристалічних структур вихідного крохмалю на властивості екструдатів та їх аморфну структуру. Отримані результати досліджень дають змогу краще зрозуміти принципові відмінності в технологічних показниках нативних і екструдованих видів крохмалю.

Література

1. Пічкур, В. Я. Дослідження основних фізико-хімічних властивостей набухаючих видів крохмалю [Текст] / В. Я. Пічкур, О. В. Лисий, О. В. Грабовська, В. М. Ковбаса // Наукові праці ОНАХТ. – 2014. – Т. 2, № 46. – С. 148–152.
2. Emeje, M. O. Starch: From Food to Medicine [Text] / M. O. Emeje, A. Rodrigues // Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry. – 2012. – Vol. 18. – P. 355–380. doi: 10.5772/38678
3. Hancock, R. D. The Other Double Helix – The Fascinating Chemistry of Starch [Text] / D. R. Hancock, J. B. Tarbet // Journal of Chemical Education. – 2000. – Vol. 77, Issue 8. – P. 988–992. doi: 10.1021/ed077p988
4. Bullan, A. Starch [Text] / A. Bullan, H. Bizot, M. Delage, J. Multon // Starke. – 1982. – Vol. 34. – P. 361–366.
5. Imberty, A. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch [Text] / A. Imberty, S. Perez // Biopolymers. – 1988. – Vol. 27, Issue 8. – P. 1205–1221. doi: 10.1002/bip.360270803
6. French, D. Organization of starch granules [Text] / D. French, R. L. Whistler, J. N. Bemiller, E. F. Paschal // Starch: chemistry and technology. – 1984. – Vol. 2. – P. 183–247. doi: 10.1016/b978-0-12-746270-7.50013-6
7. Cleven, R. Crystal Structure of Hydrated Potato Starch [Text] / R. Cleven, C. Berg, L. Plas // Starch-Stärke. – 1978. – Vol. 30, Issue 7. – P. 223–228. doi: 10.1002/star.19780300703
8. Kreger, D. The configuration and packing of the chain molecules of native starch as derived from X-ray diffraction of part of a single starch grain [Text] / D. Kreger // Biochimica et Biophysica Acta. – 1951. – Vol. 6. – P. 406–425. doi: 10.1016/0006-3002(50)90113-2
9. Lechert, H. Water Activity: Zences on Food Quality [Text] / L. B. Rockland, G. F. Stewart. – Academic Press, London, 1981. – P. 223–245.
10. Sajilata, M. G. Resistant starch – a review [Text] / M. G. Sajilata, Singhal, S. Rekha, R. Kulkarni Pushpa // Comprehensive reviews in food science and food safety. – 2006. – Vol. 5, Issue 8. – P. 1–17.
11. Serap, O. Functionality behavior of raw and extruded corn starch mixtures [Text] / O. Serap, D. S. Jackson // Cereal Chemistry. – 2005. – Vol. 82, Issue 2. – P. 223–227. doi: 10.1094/cc-82-0223
12. Покровский, В. А. Химия поверхности кремнезема. Т. 1, Ч. 2 [Текст] / В. А. Покровский, А. А. Чуйко. – К., 2001. – С. 79–116.