УДК 664.696.9, 664.696.4

Представлены результаты исследования сорбционных свойств картофельного и кукурузного нативного и набухающего крахмалов. Рассчитано количество адсорбированной воды, охарактеризованы три зоны изотерм сорбции-десорбции водяного пара крахмалом. Установлено распределение пор по радиусу у разных крахмалов и их взаимосвязь с сорбционными свойствами. Полученные данные, позволяют прогнозировать поведение крахмала при приготовлении десертных блюд из пищевых концентратов на его основе.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРАХМАЛОВ

Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

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

РУП «Научно практический центр академии наук Беларуси по продовольствию»

***В.В. Литвяк**, доктор технических наук*

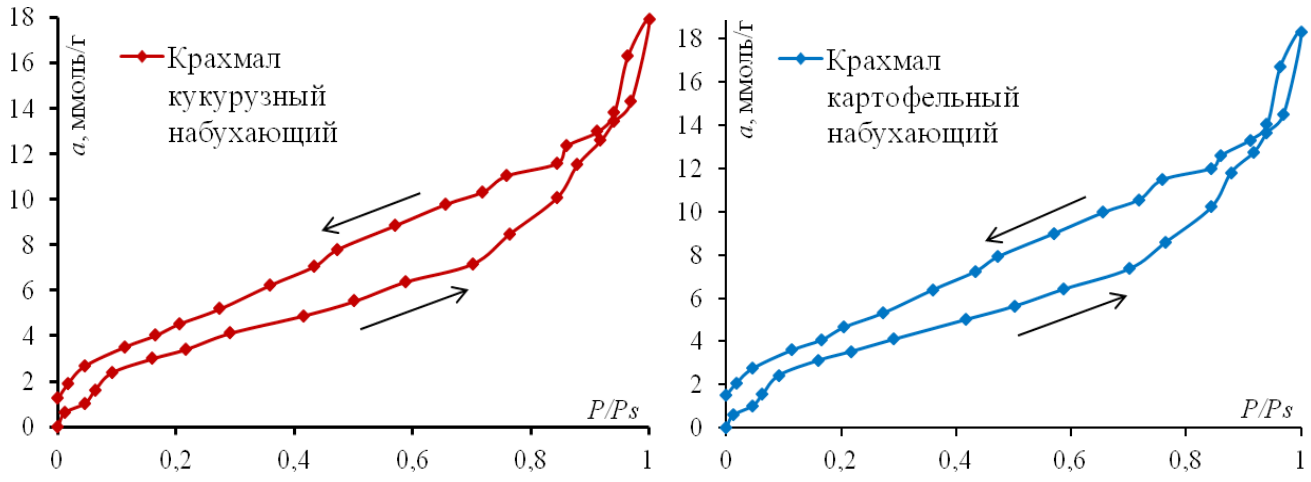
При приготовлении сухих смесей пищевых концентратов десертных блюд используют различные гидроколлоиды. Наиболее часто применяемым природным гидроколлоидом является крахмал, который в состав рецептур десертов, в большинстве случаев, входит в нативном виде. Поэтому, для получения десертного блюда необходимой консистенции в процессе приготовления необходима термическая обработка. Для экономии времени и удобства в использовании предложено заменить нативный крахмал в сухих смесях концентратов десертных блюд набухающим, способным быстро сорбировать воду и набухать в холодной воде. При составлении рецептур пищеконцентратов, в состав которых входят вещества, изменяющие консистенцию продукта, необходимо иметь представление о сорбционных характеристиках каждого компонента смеси, для прогнозирования перераспределения воды между различными ингредиентами. Также важным является исследование механизма сорбционных процессов в крахмале, прошедшем влаготермическую обработку. Таким образом, исследование сорбционных характеристик разных видов нативных и набухающих крахмалов является актуальным.

Одним из основных свойств гидроколлоидов является способность сорбировать воду, и набухать с увеличением массы. Определение сорбционных характеристик образцов крахмала проводили на сорбционно-вакуумной установке Мак-Бена. Исследовали кукурузный и картофельный нативные крахмалы, а также модифицированные набухающие крахмалы, полученные в лабораторных условиях, кратковременной термической обработкой водно-крахмальной суспензии при температуре 140-160°С. Особенностью набухающих крахмалов является

способность сорбировать воду, образуя клейстер, и частично растворяться в холодной воде.

Образцы крахмала предварительно обезвоживали и проводили сорбцию водяных паров при температуре 20°С и давлении от 0 до 18 мм рт. ст. до достижения гигроскопической влажности. После этого проводилась десорбция воды в равновесных условиях. Результаты были представлены в координатной плоскости, где на оси абсцисс отображали значения относительного давления паров воды P/P_S, (или активность воды, так как $a_w = P/P_S$), а на оси ординат − количество адсорбированной воды a, ммоль/г (рис. 1).

Полученные изотермы относятся к типу II, который характеризует полимолекулярную адсорбцию, при этом адсорбция увеличивается бесконечно с приближением к давлению насыщенного пара P_0 (что характерно для непористых адсорбентов). Все изотермы образуют достаточно развитый гистерезис, что свидетельствует о наличии капиллярной конденсации и указывает на то, что исследуемая система является тонкопористой. Следует отметить, что капиллярная конденсация не является результатом действия адсорбционных сил, а происходит вследствие действия сил притяжения молекул водяного пара к поверхности мениска жидкости в мелких порах. Кроме того, в отличие от полимолекулярной адсорбции, которая может происходить на плоских поверхностях, капиллярная конденсация в таких условиях невозможна.



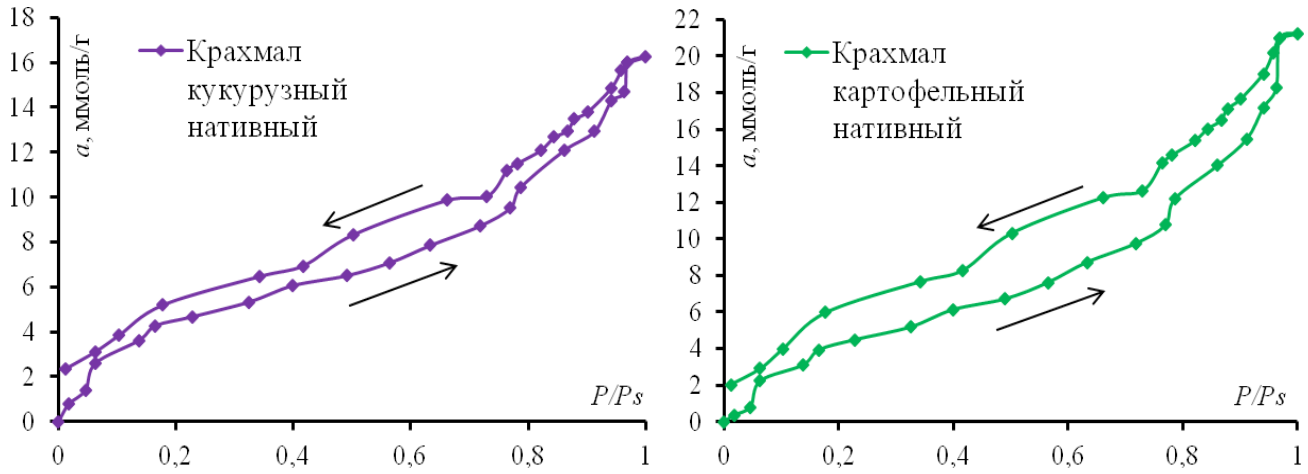


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции водяного пара крахмалом

Для объяснения процессов адсорбции на тонкопористых твердых адсорбентах чаще всего используются теории полимолекулярной адсорбции БЭТ и других ученых. Однако, в случае адсорбции паров воды гидроколлоидами (в т.ч. крахмалом), пористая структура является лабильной (изменяется в процессе набухания), поэтому данные теории не могут быть применены.

При детальном анализе форм изотерм адсорбции, приведенных на рис. 1, можно определить волнообразный характер кривых в интервале давлений P/P_S = *0,0-0,9*. Такой характер кривых можно объяснить, как постепенное развитие ленгмюровских изотерм адсорбции, соответствующее образованию первой и второй гидратных оболочек вокруг активных поверхностных центров крахмала [2]. Таким образом, изотерму адсорбции можно условно разделить на три зоны, которые соответствуют разному количеству сорбированной воды и разному механизму ее связывания.

При образовании мономолекулярного слоя (зона I) вода связывается с гидрофильными группами, в случае крахмала это группы –ОН, за счет водородных связей и полярных вода-ион и вода-диполь взаимодействий. Иногда такую воду называют молекулярно- или ионно-связанной. Эта вода прочно удерживается поверхностью адсорбента, она неподвижна, поэтому характеризуется физико-химическими свойствами, отличающимися от свойств объемной воды. Она имеет иную теплоемкость, плотность, вязкость, теплопроводность, растворяющую способность, пониженную температуру замерзания и др. [2,3,5]. Мономолекулярная адсорбция происходит вследствие как поверхностной, так и активированной диффузии.

Для подтверждения предложенной модели адсорбции воды крахмалом, первый участок кривой адсорбции представлен в линейных координатах $(P/P_S)/a = f(P/P_S)$ через уравнение Ленгмюра (рис. 2):

$$a = \frac{a_m B \frac{P}{P_s}}{1 + B \frac{P}{P_s}} \quad (1)$$

где, a – количество вещества, адсорбированного при определенной активности воды; a_m – количество адсорбированного вещества, необходимого для покрытия поверхности плотным мономолекулярным слоем; B – константа, характеризующая энергию взаимодействия адсорбата и адсорбента (энергию адсорбции); P/P_S – относительное равновесное давление пара воды.

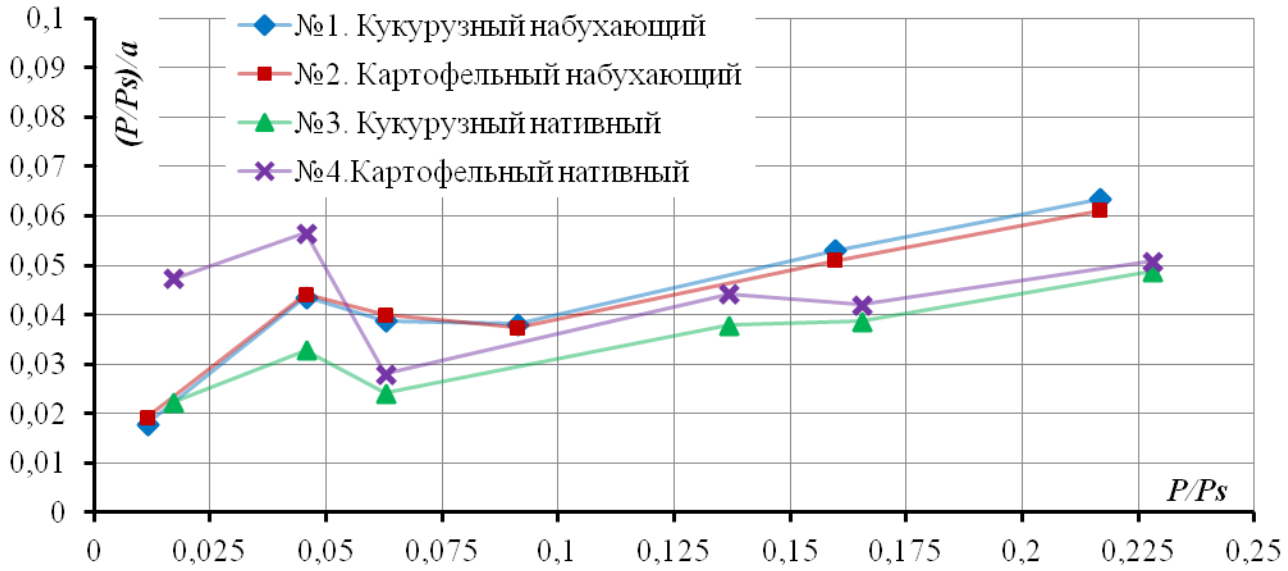


Рис. 2. Зависимость приведенной величины адсорбции воды крахмалом от относительного давления пара воды

Значение емкости мономолекулярного слоя (a_m) находили для исследуемых образцов крахмала как котангенс угла наклона прямой (рис. 2) к оси абсцисс:

$$a_m = ctg\alpha \quad (2)$$

В таблице представлены результаты обработки экспериментальных данных для каждого образца крахмала. Количество воды, адсорбированной в монослое, составляет 13-20 % от общего количества адсорбированной воды. В первой зоне наибольшей гидратационной способностью обладают образцы кукурузного и картофельного нативного крахмалов. Крахмал того же происхождения, но после влаготермической обработки, при образовании монослоя поглощает на 30 % меньшее количество воды по сравнению с нативным.

Вначале адсорбции водяного пара на образцах крахмала с предварительно удаленной влагой заполняется наиболее активная поверхность мелких пор до достижения определенной влажности. Максимальное заполнение этих пор

приводит к возникновению в них большого осмотического давления, в результате чего происходит их расширение и создание новых пористых пространств, которые будут заполняться водой в дальнейшем процессе адсорбции. Меньшее значение емкости монослоя набухающего крахмала относительно нативного объясняется различным соотношением макро- и микропор.

Следующая стадия адсорбции (II зона) проявляется небольшим, но протяженным подъемом кривых изотерм сорбции крахмала в интервалах давления $P/P_S = 0{,}1\text{-}0{,}75$. Вода в этой зоне образует полислои на поверхности и удерживается за счет вода-вода водородных связей. Эта вода также не замерзает при температуре минус 40°С, но она уже является растворителем, классифицирует сухие вещества и способствует их набуханию. Свойства этой воды подчиняются закону Рауля, она содержится в продуктах за счет их пористости, образуя капиллярно-связанную воду. Для описания и анализа этой зоны целесообразно воспользоваться эмпирическим уравнением Фрейндлиха (3):

$$A = \frac{a}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}} \qquad (3)$$

где: a – количество адсорбированного вещества; m – масса адсорбента; P – равновесное давление газа в системе; $1/n$ – характеризует интенсивность адсорбции; k – константа.

Для удобства обработки экспериментальных данных применяют логарифмическую форму данного уравнения:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg p \qquad (4)$$

На рис. 3 приведено графическое выражение экспериментальных данных через уравнение Фрейндлиха.

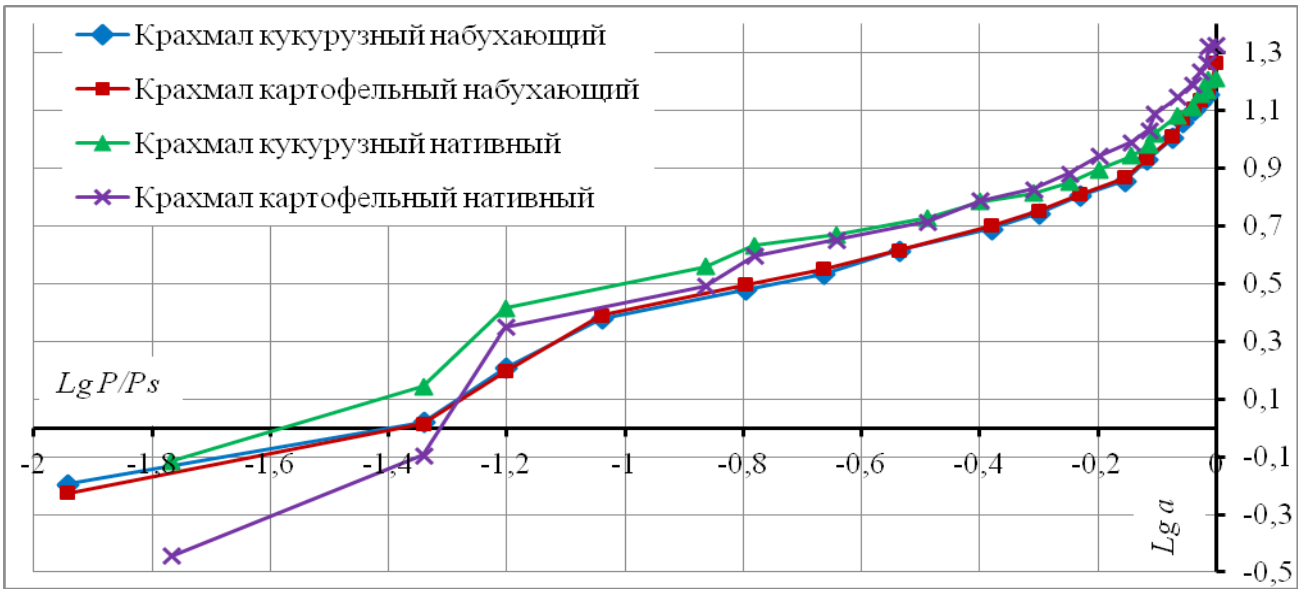


Рис. 3. Логарифмическая зависимость адсорбции паров воды исследуемыми образцами крахмала от давления

Как видно из графика (рис. 3), средний диапазон значений образует прямые отрезки, которые устанавливают границы II зоны (образование полислоя). Для набухающих кукурузного и картофельного крахмалов, значения которых совпадают, II зона находится в пределах *0,09-0,7* P/P_S, а для их нативных аналогов – *0,12-0,75* и *0,17-0,73* P/P_S соответственно.

Количество адсорбированной воды в этой зоне наибольшее у нативных картофельного и кукурузного крахмалов (табл.) и составляет 30-35 % от общего количества адсорбированной воды. Набухающие крахмалы поглощают меньше влаги, а ее доля составляет 25-26 % от общего количества.

В III зоне происходит процесс диффузии влаги в капиллярно-пористую структуру крахмала, сопровождаясь процессом набухания и гелеобразования. В данной зоне вода слабо связана, практически свободна, и удерживается благодаря физической связи. Эта вода по свойствам характеризуется как почти чистая вода. Она замерзает, является растворителем, доступна для протекания химических и биологических реакций.

В этой зоне количество адсорбированной воды составляет 60 % для набухающих крахмалов и 43-53 % для нативных. Наибольшую способность к адсорбции воды в III зоне проявляют картофельные нативный и набухающий крахмалы, а наименьшую – кукурузный нативный (табл.).

Таблица

Количество адсорбированной влаги крахмалом в различных зонах

Вид крахмала	Количество адсорбированной влаги, ммоль / г					Остаточная влага после десорбции, $a_{ост}$, ммоль/г
	I зона, a_m	II зона, a_p	I и II зона, $a_m + a_p$	III зона, a_s	Общее количество (при $p/p_s = 1$)	
Кукурузный набухающий	2,4	4,8	7,2	10,7	17,9	1,25
Картофельный набухающий	2,6	4,6	7,2	11,1	18,3	1,54
Кукурузный нативний	3,4	5,8	9,2	7,05	16,25	2,3
Картофельный нативний	3,7	6,2	9,9	11,3	21,2	2,0

Из данных таблицы видно, как влаготермическая обработка влияет на сорбционные свойства крахмала. Нативные образцы крахмала содержат больше связанной воды ($a_m + a_p$), чем набухающие. Количество свободной воды (a_s) после адсорбции одинаково у нативного и набухающего образцов картофельного крахмала, в то время как у кукурузного нативного ее меньше, чем у набухающего.

Также, набухающие виды крахмала содержат меньшее количество остаточной влаги после десорбции, чем нативные аналоги.

Из изотерм сорбции-десорбции (рис.1) видно, что изотермы десорбции (высушивание) для всех образцов размещены выше изотерм сорбции (увлажнение). Петля гистерезиса охватывает весь интервал значений P/P_S. Это указывает на то, что процесс обезвоживания необратим, подтверждением чего является количество остаточной влаги $a_{ост}$ (табл.). Характер петли свидетельствует о процессах набухания и гелеобразования, которые сопровождают поглощение влаги наряду с процессами типичной адсорбции и капиллярной конденсации.

Разницу в сорбционных свойствах разных видов нативного и набухающего крахмалов можно объяснить различиями в структуре и пористости.

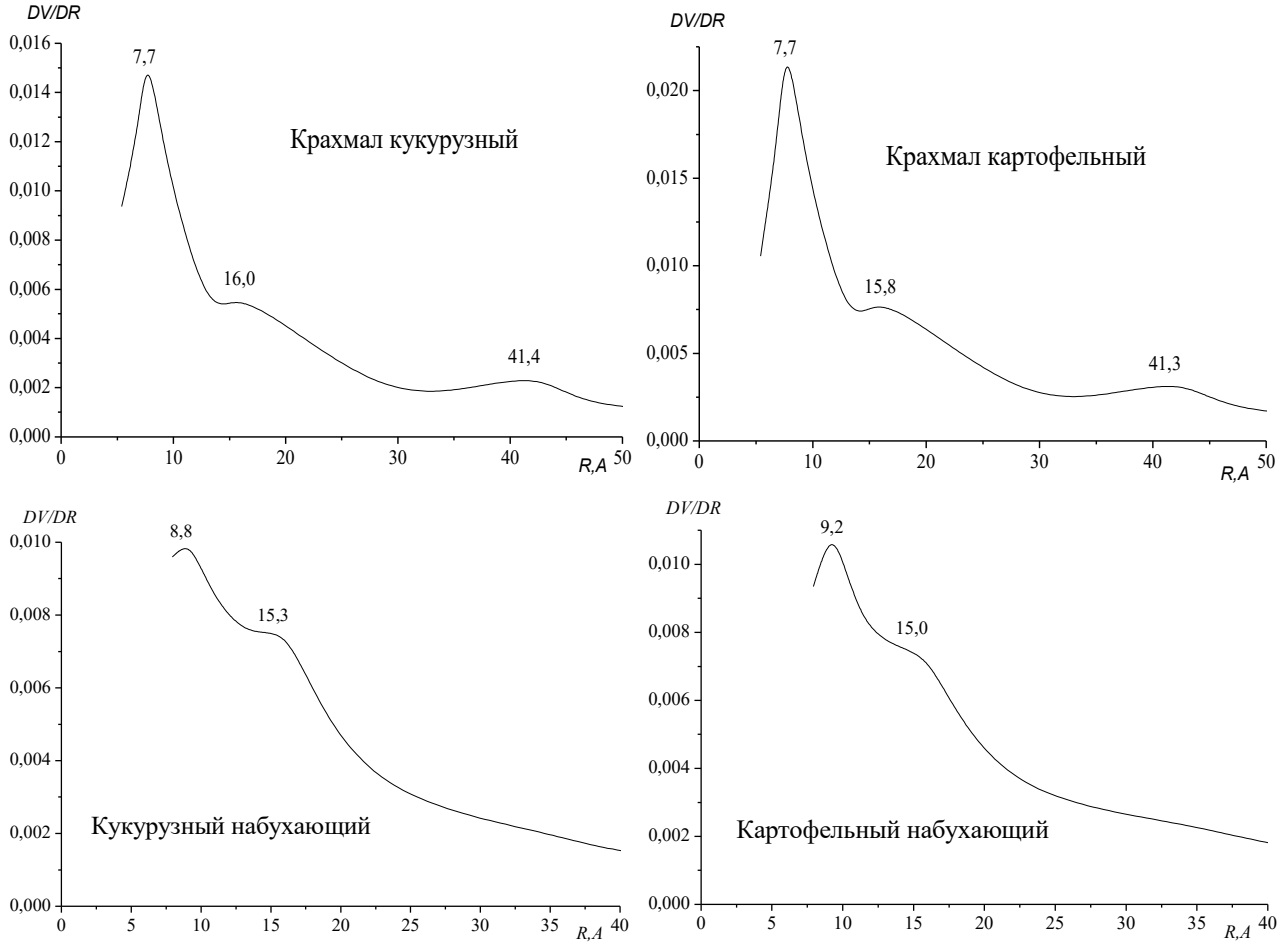


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусу для разных видов крахмала

На графиках распределения пор по радиусу видим, что нативные образцы крахмала сходны между собой. В них присутствует большое количество микропор ($R \leq 20$ А°). Особенно выраженный острый пик в интервале 7,5-8 А°, что соответствует более однородному распределению пор и слабовыраженный пик в области 16 А°. Также присутствует небольшая часть мезопор, о чем

свидетельствует пик в области 41 А°. Разница между образцами заключается в небольшом преимуществе по количеству микро- и мезопор картофельного крахмала по отношению к кукурузному, что связано по-видимому с типом кристалличности В, присущим картофельному крахмалу.

После влаготермической обработки, картина распределения пор по сравнению с нативными образцами меняется. На графиках модифицированного набухающего крахмала присутствуют только пики микропор в области 9 и 15 А°. Следует заметить, что количество микропор в области до 10 А° у кукурузного набухающего крахмала уменьшилась в 1,5 раза, а у картофельного в 2, по сравнению с нативными образцами.

Вследствие этого образцы набухающего крахмала адсорбируют в I и II зоне меньшее количество воды, в отличие от нативного, и, соответственно, количество остаточной влаги после десорбции у них тоже меньше (табл.). То есть образцы нативного крахмала имеют более тонкопористую структуру, следствием чего является медленное удаление влаги при десорбции по сравнению с набухающими. Это связано с тем, что в микропорах, благодаря близости стенок пор, потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах. Величина адсорбции при данном относительном давлении соответственно также больше. В мезопорах происходит капиллярная конденсация, из-за чего на изотермах присутствует характерная петля гистерезиса.

Вывод. Исследованы сорбционные свойства нативного и набухающего картофельного и кукурузного крахмалов путем анализа изотерм сорбции-десорбции водяного пара. Данные, полученные в результате проведенных исследований, позволяют прогнозировать поведение крахмала при составлении рецептур сухих смесей пищевых концентратов десертных блюд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жушман А. Н. Модифицированные крахмалы. – М.: Пищепромиздат, 2007. – 236 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: пер. с англ. 2-е изд. — М.: Мир, 1984.— 306 с.
3. Рудавська Г. Б. Харчові концентрати: підруч. / Г. Б. Рудавська, Є. В. Тищенко. – К.: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2001. – 320 с
4. Whistler, R. L. Starch : chemistry and technology / R. L. Whistler, J. N.BeMiller, E. F.Paschall, Academic Press. – Orlando, USA, 1984.

O.V. Lysy, O.V. Hrabovska, V.V. Litvyak

THE RESEARCH OF STARCHES SORPTION CHARACTERISTICS

The results of the study of the native and swellable potato and corn starches sorption properties. Calculate the amount of adsorbed water, characterized by three zones

sorption-desorption isotherms of water vapor starch. Established distribution of the pore radius for different starches and their relationship to the sorption properties. These data allow to predict the behavior of starch in the preparation of desserts food concentrates.