

А.О. ШЕРЕМЕТ, аспірант

В.А. ЛАГОДА, кандидат технічних наук

Є.Є. КОСТЕНКО, кандидат хімічних наук

Національний університет харчових технологій

Л.І. ЧЕРНЯВСЬКА, доктор технічних наук

Український науково-дослідний інститут цукрової промисловості

УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДИК ВИЗНАЧЕННЯ ЗАБАРВЛЕНOSTІ ТА КАЛАМУТНОСТІ КРОХМАЛЬНИХ ГІДРОЛІЗАТІВ ІЗ ПШЕНИЦІ

На основі проведених досліджень запропоновано удосконалені методики визначення забарвленості та каламутності гідролізатів пшениці з використанням спектрофотометра.

Ключові слова: забарвленість, каламутність, гідролізат, спектри світлопоглинання, оптична густина, барвні речовини, фільтрування, спектрофотометр.

На основе проведенных исследований предложены усовершенствованные методики определения цветности и мутности гидролизатов пшеницы с использованием спектрофотометра.

Ключевые слова: цветность, мутность, гидролизат, спектры светопоглощения, оптическая плотность, красящие вещества, фильтрование, спектрофотометр

Якість кінцевих продуктів крохмале-патокового виробництва значною мірою залежить від вмісту нерозчинних і розчинних домішок у гідролізатах крохмалевмісної сировини. Нерозчинні домішки – це денатурований білок, клітковина, залишки негідролізованого крохмалю та жирові частки (у зв'язаному та вільному станах). Розчинні домішки представлені барвними та

азотистими речовинами, солями заліза тощо.

За даними праці [1] наявність у гідролізатах барвних речовин спричинена трьома основними чинниками: переходом у розчин антоціанових і флавоноидових пігментів, каротиноїдів, що містяться у вихідній сировині; термічним розкладом моноцукридів у кислому середовищі при високій температурі; взаємодією цукрів з азотовмісними речовинами (реакція меланоїдиноутворення). При цьому продукти цукроамінних реакцій можуть піддаватися термічному руйнуванню з утворенням низки барвних речовин, що здатні до полімеризації.

Нерозчинні домішки видаляються фільтруванням гідролікатів з використанням вакуум-фільтрів або фільтрпресів, розчинні – адсорбцією на активованому вугіллі, іонітових сорбентах, природних дисперсних мінералах. Очищення від розчинних домішок зводиться в основному до видалення барвних речовин. У зв'язку з цим для забезпечення контролю за ефективністю очищення гідролікатів від розчинних і нерозчинних домішок актуальним є розроблення методик визначення їхньої забарвленості та каламутності.

Нині у виробничих умовах забарвленість гідролікатів оцінюють візуально, а каламутність взагалі не визначають. Так, згідно з ГОСТ 5194 – 91 "Патока крохмальна" забарвленість карамельних паток вищого і першого сорту може змінюватись відповідно від безколірного до блідо-жовтого і від блідо-жовтого до темно-жовтого, характерного для кольору меду. Для низькооцукреної карамельної та високооцукреної глюкозної паток колір не регламентується.

У різні часи науковцями проводились дослідження з метою розроблення експресних методів визначення забарвленості гідролікатів крохмале-патокового виробництва. Так, М.О. Архипович і А.П. Затирко [2] запропонували визначати забарвленість патоки фотоелектроколориметром ФЕК-М за методом порівняння забарвленості основного її розчину з еталонами барвника. Основний розчин готували розчиненням 50 г крохмальної патоки у 250 см³ дистильованої води. Як еталон використано барвник АТ-250, основною складовою якого був розчин метанілового жовтого. Такий метод не є

об'єктивним, оскільки спектри поглинання розчинів метанілового жовтого і розчинів патоки значно відрізняються один від одного.

У подальшому М.М. Трегубовим та ін. проведено ряд поглиблених досліджень [3, 4] з уточнення методики визначення забарвленості патокових продуктів. Для вибору довжини хвилі, при якій слід вимірювати забарвленість, було знято ряд адсорбційних кривих патокових розчинів в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра. Як еталон використовували дистильовану воду. Криві в ультрафіолетовій ділянці спектра мали чітко виражений максимум при 280...287 нм. Ґрунтуючись на цих даних, автори зробили висновок, що робочою довжиною хвилі є 282 нм. Однак у зв'язку з тим, що на підприємствах галузі немає спектрофотометрів, вони рекомендували використовувати фотоелектроколориметри, вибираючи довжину хвилі, яка відповідає початку видимої ділянки спектра, тобто 400 нм. Запропонований метод має велику похибку, адже для точного визначення оптичної густини розчинів вимірювання її необхідно проводити в тій ділянці спектра, в якій поглинання світла максимальне.

Метою цієї роботи є удосконалення спектрофотометричного методу визначення забарвленості та каламутності патокових продуктів та його подальше використання для контролю якості крохмальних гідролізатів, одержаних із пшениці.

Як відомо, точність визначення оптичної густини досліджуваного розчину значною мірою залежить від довжини хвилі, на якій здійснюється її вимірювання, концентрації розчину, товщини шару, крізь який проходить промінь світла, способу підготовки досліджуваного розчину до проведення вимірювання тощо.

Ми провели дослідження з вивчення спектрів поглинання пшеничних гідролізатів, підлеглості їх основному закону колориметрії, а також впливу вищезазначених чинників на результати та похибки вимірювання забарвленості й каламутності розчинів гідролізатів.

Крохмальні гідролізати одержували ферментативним гідролізом пшениці

шостого класу. Гідроліз проводили при вмісті сухих речовин суспензії 15...30 % до досягнення глюкозного еквіваленту 65...85 %. Щоб відокремити нерозчинні домішки, одержаний гідролізат фільтрували під тиском 0,4 МПа. У фільтраті визначали вміст сухих речовин (СР), значення рН розчину та його глюкозний еквівалент (ГЕ).

Щоб вибрати оптимальну довжину хвилі, при якій потрібно вимірювати забарвленість, вивчали ряд абсорбційних кривих в ультрафіолетовій і видимій частинах спектра (рис. 1). Оптичну густину фільтрату вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 (при знятті спектрів поглинання в ультрафіолетовій ділянці) та на фотоелектроколометрі КФК-3 – у видимій частині спектра. Щоб зняти спектр світлопоглинання гідролізати, з наведеними на рис. 1 СР і ГЕ, розбавляли дистильованою водою у співвідношенні 1:25 відповідно.

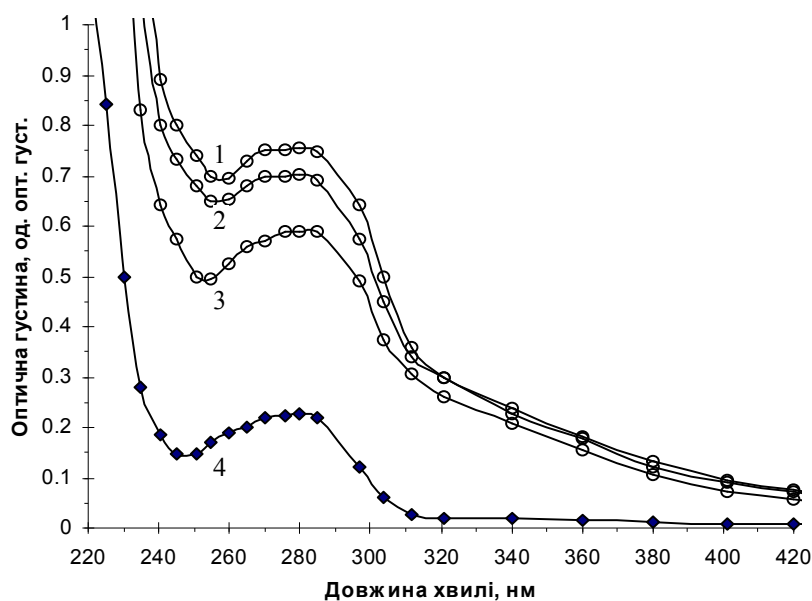


Рис. 1. Спектри світлопоглинання пшеничних крохмальних гідролізатів:

1 –гідролізат (СР = 29,5 %, ГЕ = 80,8 %); 2 – гідролізат (1), профільтований крізь целюлозний папір і батист під розрідженням; 3 – гідролізат (1), профільтований крізь беззольний фільтр та шар фільтроперліту під розрідженням; 4 – гідролізат (СР = 14,4 %, ГЕ = 71,4 %)

Аналіз абсорбційних спектрів (рис. 1) показує, що спостерігається максимум в інтервалі 270...285 нм, інтенсивність світлопоглинання в цьому інтервалі значно більша, ніж у видимій частині спектра. Абсорбційні спектри у

видимій частині мають вигляд плавних кривих, які поступово наближаються до осі абсцис із збільшенням довжини хвилі.

Із рис. 1 також видно, що оптичні густини при 270...285 нм у різних зразків сиропу значно відрізняються. У видимій же ділянці ця різниця значно менша. Тобто, ґрунтуючись на одержаних даних, можна зробити висновок, що вимірювання забарвленості крохмальних гідролізатів, одержаних із пшениці, в ультрафіолетовій ділянці при 280 нм є об'єктивнішим.

Гідролізати мають значну забарвленість в ультрафіолетовій ділянці при майже повній прозорості для видимих променів. З урахуванням того, що цукри не володіють селективною абсорбцією, величина світлопоглинання гідролізатами може бути показником їхньої якості.

Щоб дослідити світлопоглинання гідролізатів у ділянці максимуму, розводили ці розчини дистильованою водою у співвідношенні 1:25. Це пов'язано з тим, що величина оптичної густини гідролізату концентрацією 15...20 %, виміряна при довжинах хвиль $\lambda = 270...285$ нм, не потрапляє в зону чутливості приладу. При цьому слід зазначити, що рекомендації щодо вимірювання оптичної густини продуктів глюкозного виробництва концентрацією 15...20 % СР правильні для видимої частини спектра і довжинах хвиль 400...470 нм, але не можуть бути застосовані в ультрафіолетовій при довжині хвилі 280 нм. За літературними даними, інтенсивність світлопоглинання крохмальних гідролізатів у видимій ділянці спектра ($\lambda = 476$ нм) відносно максимуму в ультрафіолетовій ділянці знижується приблизно в 60 разів [1], забарвленість різних зразків патоки при $\lambda = 282$ нм коливається від 30 до 100 ум. град., а при $\lambda = 400$ нм – 1,5...2,0 ум. град.[4].

Залежність оптичної густини гідролізатів від їхньої концентрації визначали так. Для дослідів брали крохмальні гідролізати з різним вмістом СР та різною тривалістю гідролізу. Із кожного гідролізату готували ряд розчинів концентрацією 20; 15; 10; 7; 5; 4; 2; 1; 0,5 г продукту на 100 мл розчину. Оптичну густину визначали при $\lambda = 280$ нм. За еталон забарвленості брали дистильовану воду.

Як видно з рис. 2, оптична густина гідролізатів прямо пропорційна їхній концентрації. Лінійність цієї залежності вказує на те, що вона підпорядковується закону Бугера – Ламберта – Бера.

На основі одержаних даних (рис. 1, криві 1, 4 і рис. 2, криві 1, 2, 3) можна зробити висновок, що при визначенні оптичної густини за допомогою спектрофотометра слід використовувати розчини з масовою часткою $CP = 0,9...1,2 \%$, що досягається відповідним розбавленням гідролізатів дистильованою водою і дає можливість працювати в оптимальній області оптичних густин – $0,5...0,75$ од. опт. густ.

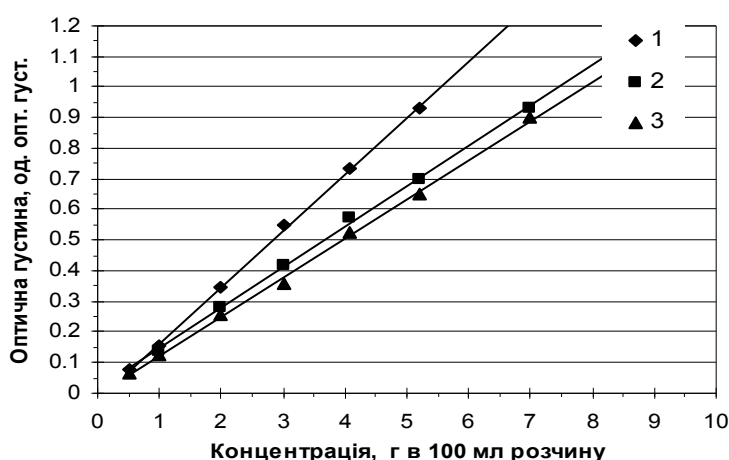


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину від концентрації гідролізату.

Гідролізати:

1 – $CP = 27,8 \%$, $GE = 56,4 \%$; 2 – $CP = 24,2 \%$, $GE = 80,8 \%$; 3 – $CP = 23,3 \%$, $GE = 78,5 \%$

Важливе значення має рН середовища, при якому визначають оптичну густина. Дослідженнями [5] встановлено, що барвні речовини глюкозного виробництва мають індикаторні властивості, тобто ступінь забарвленості їх значною мірою залежить від рН середовища. Кращі результати щодо очищення сиропів отримано при рН $4,5...4,8$, при цьому відбувається коагуляція білків і барвних речовин. Тому забарвленість і каламутність гідролізатів пшениці визначали при рН $(4,6 \pm 0,1)$ (воно відповідає оптимуму дії ферментних препаратів, що використовувалися на стадії оцукрення). Розбіжність значень при відхиленні на $0,1$ рН становить $0,07 \%$.

Таким чином, виконані дослідження дають можливість встановити оптимальні умови проведення вимірювань при визначенні забарвленості розчинів гідролізатів, одержаних із пшениці: оптимальна довжина хвилі $\lambda = 280$ нм, вміст СР розбавленого розчину у діапазоні 0,9...1,2 %, рН ($4,6 \pm 0,1$).

Щоб вибрати раціональний спосіб підготовки досліджуваного розчину до вимірювання його забарвленості, проведено дослідження їхньої каламутності. Каламутність фільтрату є важливим показником, що має велике значення для оцінки ефективності фільтрування гідролізату. Погано профільтрований гідролізат, що містить суспендовані частки, призводить до похибки під час вимірювання забарвленості очищеного продукту, погіршує якість готової продукції.

Каламутність фільтрату можна визначати ваговим або спектрофотометричним методом і виражати відповідно у міліграмах на кубічний дециметр чи одиницях оптичної густини. Ваговий метод полягає в тому, що після фільтрування крізь паперовий фільтр та висушування твердої фази до сталої маси визначають її масу, виділену з 1 дм³ розчину. У разі використання спектрофотометричного методу каламутність визначають, порівнюючи оптичну густину досліджуваного фільтрованого розчину з нефільтрованим.

У своїх дослідженнях ми використовували спектрофотометричний метод, який є експресним.

При визначенні каламутності гідролізатів важливим етапом є вибір способу видалення домішок, що залишились в них після фільтрування крізь фільтрувальну тканину. Були проведенні порівняльні дослідження додаткового фільтрування гідролізатів різної якості (ГЕ = 65...80 %; СР = 15...30 %) крізь:

- скляний фільтр (пориста пластинка №4) під розрідженням;
- густий беззольний фільтр (синя стрічка) під розрідженням з шаром фільтроперліту;
- целюлозний (фільтраційний) папір і два шари батисту під розрідженням;

– целюлозний (фільтраційний) папір і два шари батисту на лійці.

Крім того, завислі частки відділяли центрифугуванням протягом 5 хв при частоті обертання ротора 3000 c^{-1} .

Дані досліджень наведено в таблиці та на рис. 3. Аналіз їх свідчить, що найповніше видаляються завислі частки при додатковому фільтруванні гідролізату крізь скляний фільтр з пористою пластинкою № 4 і беззольний фільтр (синя стрічка) з шаром фільтроперліту. Так, у разі фільтрування гідролігатів крізь фільтр № 4 (діаметр пор $0,45 \mu$) відділяється 28,2 % часток; крізь беззольний фільтр – 20,9 %, при цьому значення оптичної густини одержаних розчинів найменше.

У разі використання целюлозного паперу та центрифугування гідролізату ефективність відділення домішок значно нижча – відповідно 7,1...7,3 і 9,9 %. В лабораторній практиці при підготовці розчину до аналізу можна рекомендувати використовувати скляний фільтр № 4 з діаметром пор $0,45 \mu$. Однак через брак на підприємствах галузі мембранних фільтрів, допускається фільтрувати досліджувані розчини крізь беззольний фільтр з шаром фільтроперліту.

Проведені дослідження та аналіз літературних джерел послужили основою для визначення спектрофотометричним методом забарвленості та каламутності крохмальних гідролігатів, одержаних ферментативним гідролізом пшениці. Розчини готували розбавленням гідролігатів до вмісту в них $CP = 0,9...1,2 \%$, доводячи при цьому рН розбавленого розчину до значення $(4,6 \pm 0,1)$ (HCl або NaOH молярною концентрацією $0,1 \text{ моль/л}$). Підготовлену пробу ділили навпіл (проба А і проба Б). Пробу А фільтрували крізь мембранний фільтр з діаметром пор $0,45 \mu$, закріплений у спеціальній лійці з тримачем із нержавіючої сталі. Підготовлені розчини аналізували таким чином.

Для визначення забарвленості профільтровану крізь мембранний фільтр пробу А заливали у кювету завдовжки $l = 1 \text{ см}$ і вимірювали оптичну густину

Дані щодо ступеня видалення завислих часток із досліджуваних гідролізатів

Спосіб одержання розчину порівняння	Аналізовані проби вихідного крохмального гідролізату																	
	1		2		3		4		5		6		7		8		Середнє значення	
	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C	ΔA	C
Крохмальні гідролізати, фільтровані крізь:																		
а) фільтр з пористою пластинкою № 4 під розрідженням	0,230	24,89	0,200	23,81	0,320	35,16	0,348	34,80	0,232	24,90	0,241	28,35	0,158	22,25	0,210	31,34	0,240	28,19
б) беззольний фільтр (синя стрічка) з фільтроперлітом під розрідженням	0,178	19,28	0,116	13,81	0,240	26,37	0,320	32,00	0,170	18,28	0,210	24,70	0,120	17,07	0,105	15,67	0,180	20,90
в) целюлозний папір і два шари батисту під розрідженням	0,088	9,52	0,100	11,79	0,044	4,84	0,075	7,51	0,060	6,45	0,058	6,80	0,046	6,48	0,038	4,28	0,060	7,10
г) целюлозний папір і два шари батисту на лійці	0,089	9,63	0,070	8,33	0,040	4,40	0,088	8,80	0,078	8,10	0,055	6,47	0,047	6,62	0,042	6,27	0,060	7,33
Крохмальний гідролізат після центрифугування	0,118	12,77	0,080	9,52	0,094	10,33	0,104	10,40	0,090	9,89	0,072	8,47	0,070	9,86	0,054	8,06	0,090	9,91

$\Delta A = A_i - A_{p.p.}$, де A_i – оптична густина вихідного крохмального гідролізату, од. опт. густ.; $A_{p.p.}$ – оптична густина фільтрованого крохмального гідролізату (розчину порівняння), од. опт. густ.; C – ступінь видалення завислих часток із вихідного гідролізату, %.

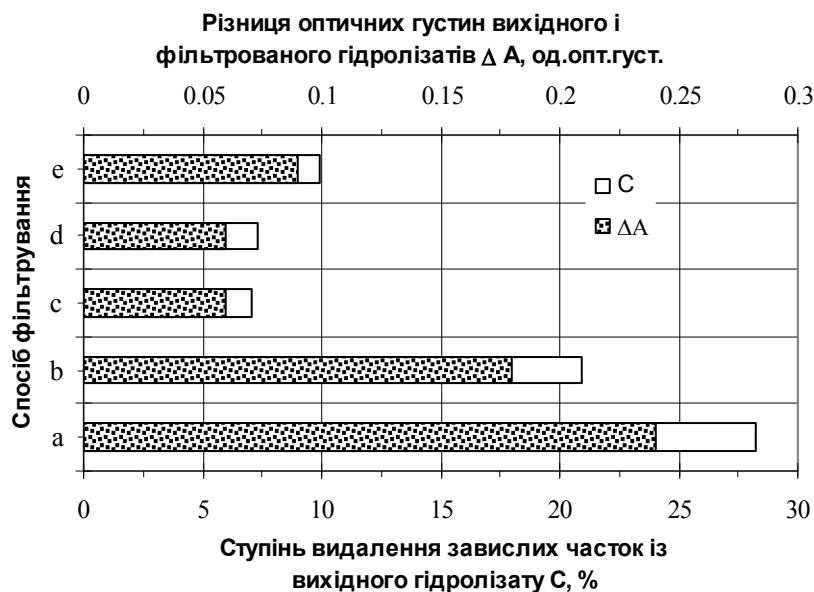


Рис. 3. Залежність ступеня видалення завислих часток з гідролізату від способів його фільтрування (за табл.):

a – спосіб а); *b* – спосіб б); *c* – спосіб в); *d* – спосіб г); *e* – крохмальний гідролізат після центрифугування

при довжині хвилі $\lambda = 280$ нм. Як розчин порівняння використовували дистильовану воду. Під час визначення здійснювали не менше трьох замірів.

Для визначення каламутності як досліджуваний розчин використовували пробу Б, а розчин порівняння – профільтровану крізь мембранний фільтр пробу А. Вимірювання проводили при тій же довжині хвилі $\lambda = 280$ нм.

Забарвленість і каламутність у перерахунку на 100 г СР розраховували за формулами:

$$Зб = \frac{A_{280} \cdot 100}{CP \cdot l \cdot \rho} ; \quad (1)$$

$$K = \frac{\Delta A_{280} \cdot 100}{CP \cdot l \cdot \rho} , \quad (2)$$

де Зб – забарвленість гідролізату, од. опт. густ.; К – каламутність гідролізату, од. опт. густ.; A_{280} – значення оптичної густини розбавленого розчину при довжині хвилі 280 нм, од.; ΔA – різниця оптичних густин вихідного та фільтрованого розчину гідролізату; СР – вміст сухих речовин в розчині, який аналізують, %; l – довжина кювети, що дорівнює товщині шару розчину, см; ρ – густина розчину, г/см³.

Розроблена методика була апробована в лабораторних умовах кафедри технології цукристих речовин НУХТ і лабораторії контролю та обліку УкрНДІЩП.

Висновки. Забарвленість і каламутність гідролізатів крохмалевмісної сировини – важливі показники оцінювання ступеня видалення барвних і завислих домішок, що потребують систематичного визначення у поточному контролі крохмале-патокового виробництва. Встановлено, що вимірювання забарвленості та каламутності крохмальних гідролізатів, одержаних із пшениці, в ультрафіолетовій ділянці при 280 нм є об'єктивнішим. Запропоновані методики можуть бути використанні в процесі контролю виробництва крохмалепродуктів із пшениці, при розробленні нових та уточненні існуючих технологічних регламентів крохмалепродуктів, дослідженні ефективності роботи фільтраційного обладнання і т. ін.

ЛІТЕРАТУРА

1. Красящие вещества крахмальных гидролизатов //Обзор. информ. / ЦНИИТЭИпищепром. Сер. 5. Крахмало-паточная пром-сть. –М: 1981. – Вып. 7. – С.1 – 7.
2. *Архипович Н.А., Затырко А.П.* Определение степени окрашенности и мутности крахмальных паток // Сах. пром-сть. – 1963. – №7. – С. 24 – 26.
3. *Трегубов Н.Н., Яковлева В.Н.* Спектрофотометрическое исследование растворов крахмальных паток // Сах. пром-сть. – 1969. – 4. – С. 64 – 68.
4. *Яковлева В.Н., Трегубов Н.Н, Сидорова Е.К.* Уточнение методики определения цветности и прозрачности крахмальных паток // Сах. пром-сть. – 1968. – №6. –С. 56 – 59.
5. *Tegge G.* Über die Farbstoffbildung bei der Stärkehydrolyse im rohrekonverter // Die Stärke. – 1966. - № 5. – p. 23-27.

Одержана редколегією 05.04.2005