

УДК 664.29

О.В. Грабовська, Н.І. Штангеева,
доктори техн. наук

О.М. Майданець, канд. техн. наук

Н.І. Гордійчук, асп.

O. Grabovska, N. Shtangeeva,

O. Maydanets, N.Gordyithuk

**ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СПОСОБІВ ФРАКЦІОНУВАННЯ
КРОХМАЛЮ І АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ ПРОДУКТІВ
THE INVESTIGATION OF EFFICACY WAYS OF STARCH FRACTIONS
SEPARATE AND THE ANALYSIS OF PRODUCTS**

Наведено огляд сучасних способів фракціонування крохмалю і застосування отриманих фракцій амілози та амілопектину. Встановлено ефективність розділення крохмалю на фракції шляхом використання органічних комплеуксоутворювачів, проаналізовано склад отриманих продуктів.

Ключові слова: фракціонування крохмалю, розділення, полісахариди, амілоза, амілопектин.

The work contains analysis of the modern of methods of starch fractions extraction and the ways to use amylose and amylopectin. The efficiency of division starch on fractions were investigated. The products of this starch fractions division were analyzed.

Key words: starch, fractions, separate, amylose, amylopectin.

За сучасними уявленнями крохмаль є гомополісахаридом, що складається з двох хімічно не з'єднаних сполук: амілози і амілопектину,

які мають різну будову. Амілозу вважають лінійним полімером глюкози, хоча високомолекулярна субфракція амілози може містити незначну кількість розгалужень. Фракція крохмалю, що відрізняється значно більшою молекулярною масою, ніж амілоза, з великою кількістю розгалужень називається амілопектином. Останніми роками в світі значно збільшився попит на продукти фракціонування крохмалю. За кордоном розроблено і впроваджено способи промислового фракціонування крохмалю [1, 3]. Це пов'язано з тим, що фракції крохмалю, особливо амілоза, мають специфічні властивості: здатність утворювати міцні та еластичні прозорі плівки, розчинні у воді, що добре засвоюються організмом людини. Можливості промислового застосування фракцій крохмалю надзвичайно великі.

Процес, в результаті якого із крохмалю виділяють не менше ніж дві фракції, що відрізняються складом компонентів, називають фракціонуванням крохмалю. Фракцію, збагачену амілозою, називають А-фракцією, а збагачену амілопектином – В-фракцією. Процеси їх розділення базуються на відмінностях фізико-хімічних властивостей амілози і амілопектину. З урахуванням цих властивостей створюються умови, за яких досягається переважне розчинення або осадження однієї з фракцій [4].

Основним перспективним споживачем амілопектину є харчова промисловість. Розчини розгалуженої фракції досить стійкі і майже не схильні до ретроградації або драглеутворення внаслідок невеликої довжини зовнішніх відгалужень молекул. Амілопектин можна застосовувати як загущувач, що забезпечує рівномірну консистенцію пудингів, підливок, кремових супів, готової гірчиці, продуктів дитячого харчування тощо, як стабілізатор, що затримує коагуляцію частинок крему, надає деяким продуктам стійкості до кислот і до дії низьких температур, як емульгатор, що перешкоджає розшаруванню емульсії олії у воді в приправах до салатів. Використання цієї фракції крохмалю як

зв'язуючої речовини для ковбасних виробів забезпечує їх рівномірну і щільну консистенцію. Можливе застосування амілопектину як поліпшувача солоду, що збільшує вихід пива за пониженого вмісту в ньому протеїну, підвищує його стійкість і газоутримувальну здатність [3, 4].

У текстильній промисловості амілопектин застосовують як тимчасовий апрет пряжі і тканин; у паперовій промисловості – для проклеювання целюлозної маси і утримання мінеральних наповнювачів і барвників; у нафтовидобувній промисловості – для стабілізації глинистих розчинів під час буріння [3, 4].

Найважливіша область застосування амілози – виробництво плівок на її основі. Розчини лінійної фракції схильні ретроградувати до нерозчинних агрегатів або незворотних драглів у результаті зшивання ланцюгів молекул водневими зв'язками. Ця властивість використовується в харчовій промисловості для виробництва кондитерських виробів желейного типу, а також у паперовій і текстильній промисловостях. Так, під час проклеювання паперової маси амілоза надає паперу більшої міцності та жорсткості, водо- і жиронепроникності. В обробці (апретурі) тканин амілоза є стійким апретом, що забезпечує зберігання складок і блиску та збільшує термін використання текстильних виробів.

Амілозу використовують у фармацевтичній промисловості для виробництва вітамінів А і Д, ваніліну та ін. Амілоза, обволікаючи вуглеводневий ланцюг, захищає такі речовини від окиснення ненасичених зв'язків киснем повітря.

Значний інтерес становлять похідні амілози, що виявляють такі властивості, як розчинність (оксипохідні) або нерозчинність (ацетати) у воді, термопластичність (складні ефіри амілози) і т.ін. Вони можуть бути використані як основна речовина для приготування лаків, покриттів, штучних волокон тощо. Карбоксиметиллові та інші похідні застосовуються

як добавки до чистильних засобів, відзначаючись здатністю суспендувати бруд [3, 4].

Для забезпечення можливості широкого використання амілози і амілопектину у різних галузях промисловості важливо налагодити їх виробництво у великих промислових кількостях.

У процесі фракціонування крохмалю виділяють амілозну фракцію із чистотою, достатньою для її застосування у певних цілях. Отримання амілопектинової фракції має другорядне значення, оскільки на сьогодні у промислових масштабах виробляють крохмаль восковидної кукурудзи, що містить переважно амілопектин.

Способи фракціонування крохмалю можна поділити на основні групи за ознаками процесу розділення [2,4]:

- екстрагування амілози;

- вибіркове осадження амілози органічними комплексоутворювачами;

- фракціонування дією осаджувачів;

- ретроградаційне осадження амілози;

- вибіркове осадження комплексів фракцій з гідроксидами металів.

Екстрагування амілози. У процесі нагрівання суспензії крохмалю зерно спочатку збільшується у розмірах, набухає і в подальшому оболонка крохмальних зерен розривається внаслідок осмотичного тиску всередині зерна, а його вміст виливається у навколишнє середовище. Помірне перемішування при 120 °С повністю руйнує структурні утворення нативного зерна. Якщо контролювати нагрівання суспензії, то можна отримати суспензію залишків розірваних зерен у розбавленому розчині амілозної фракції, які здатні розділятися центрифугуванням. Залежно від концентрації суспензії, що фугується, вміст сухих речовин у фугаті зазвичай становить 0,2 – 0,6 %. Проте через високу вартість виділення вуглеводного матеріалу з розчинів настільки низької концентрації цей метод фракціонування крохмалю застосовують дуже рідко [2].

Осадження амілози органічними комплексоутворювачами.

Т.Дж. Шох (США) розробив метод селективного осадження амілози у вигляді спиртового комплексу при охолодженні отриманого автоклавуванням розчину кукурудзяного крохмалю за наявності надлишку н-бутанолу або н-амінолу. Мікрокристалічний осад відділяють на центрифугі у вигляді кремово-білої пасти. Амілопектинову фракцію осаджують із маточного розчину додаванням надлишку метанолу. Цей метод фракціонування дає можливість отримувати амілозу з чистотою понад 95 % і з виходом, що майже дорівнює теоретичному [2].

Основний недолік, що перешкоджає введенню в практику способів фракціонування крохмалю органічними комплексоутворювачами, – брак економічного способу видалення амілопектину з маточних розчинів та їх регенерації для повторного використання.

Фракціонування крохмалю дією осаджувачів. У хімії високомолекулярних сполук основними способами фракціонування полімерів за молекулярною масою є метод фракційного осадження полімеру із його розчину поступовим додаванням нерозчинника і фракційне розчинення осадженого полімеру поступовим додаванням розчинника до суміші розчинник-нерозчинник (осаджувач). Відмінність у стабільності розчинів амілози і амілопектину уможлиблює застосування цього методу для фракціонування крохмалю, особливо з урахуванням здатності амілози самовільно осаджуватись із водних розчинів під час їх відстоювання.

У результаті досліджень впливу різних солей на швидкість ретроградації амілози та амілопектину В. Бюс, И. Мютжирт і П. Хімстра (Голландія) встановили, що в концентрованих водних розчинах висолюючих солей різниця у швидкостях ретроградації цих фракцій зростає до ступеня, що дає змогу провести їх розділення. У виборі висолюючого реагенту автори способу віддають перевагу сульфату магнію або ж суміші з переважним його вмістом.

Спосіб полягає у розчиненні 3 – 20 % суспензії крохмалю при температурі понад 120 °C у водному розчині сульфату магнію, під час охолодження розчину до температури осаджування амілози, відокремлення амілозної фракції центрифугуванням, подальшого охолодження фугату до температури осаджування амілопектину, відділення осаду від маточного розчину [4].

Вихід амілози при фракціонуванні картопляного крохмалю становить приблизно 70 – 80 % за її чистоти 80 – 90 %.

Хоча спосіб фракціонування крохмалю в концентрованих розчинах солей дуже простий і практичний, проте він не забезпечує високої чистоти амілозної фракції.

Ретроградаційне осадження амілози. Швидкість ретроградації амілози збільшується з ростом її концентрації та із зменшенням температури розчину. Проте ці самі чинники сприяють перетворенню розчину крохмалю на драглі, з яких частки ретроградованої амілози не можуть бути виділені через перешкоди, які створює структура драглів. Вирішення цього протиріччя дало можливість дослідній групі американської фірми Staley здійснити фракціонування крохмалю на основі відмінності швидкостей ретроградації амілози і амілопектину з водних розчинів без застосування реагентів [2, 4].

Встановлено, що автоклавований розчин крохмалю, витриманий у температурному інтервалі 50 – 100 °C не менше 8 год, стабільний щодо в'язкості і не утворює драглів навіть у разі охолодження до кімнатної температури. Збільшення часу витримки вище 8 год позитивно впливає на ріст часток, що полегшує їх виділення.

Амілоза, отримана цим методом, містить до 97 % вуглеводів, з них 90 % амілози; амілопектин – 99 % вуглеводів, з яких 87 % амілопектину. Вартість цього методу фракціонування нижча, ніж вартість розділення амілози та амілопектину під дією осаджувачів.

Основний недолік способу ретроградаційного фракціонування крохмалю – тривалість процесу осаджування амілози. Крім того, амілоза зернових крохмалів містить досить велику кількість нерозчинного білка та жиру і у ряді випадків потребує додаткового очищення. Високий вміст амілози у амілопектиновій фракції вказує на низьку ефективність фракціонування.

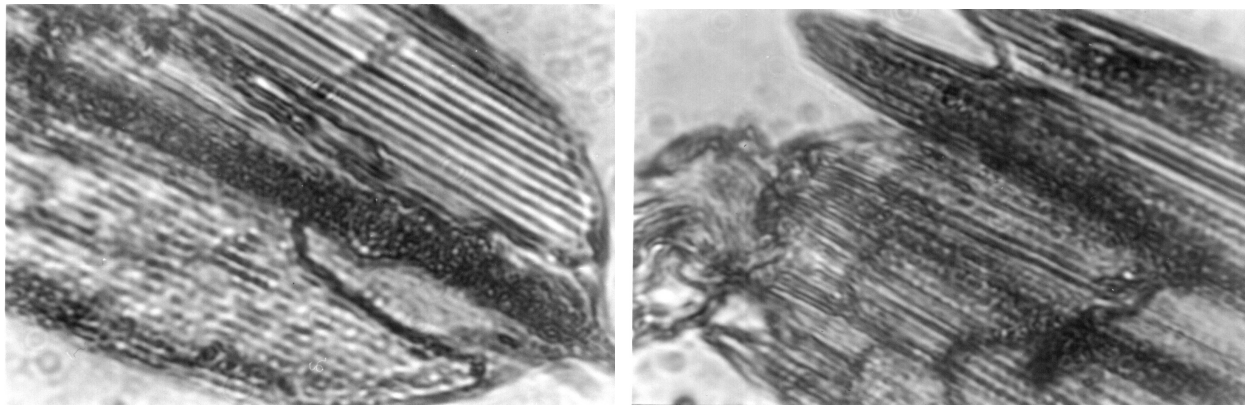
Вибіркове осадження комплексів фракцій з гідроксидами.

Спосіб фракціонування крохмалю запропонований С.Н. Кантором та Е.Л. Віммером (США). За цим способом 2 – 8 % розчин крохмалю, одержаний тривалим автоклавуванням, обробляють щойно утвореним гідроксидом кальцію, за наявності розчинної солі кальцію при температурі нижче 35 °С. За контрольованого додавання гідроксиду натрію до надлишку CaCl_2 в розчині крохмалю спочатку осаджується кальцієвий комплекс амілози, потім амілопектину [4]. Спосіб дуже тривалий та трудомісткий.

В результаті відомих способів фракціонування крохмалю було визначено, що найефективнішим з погляду виходу і чистоти фракцій є спосіб з бутаноловим осаджуванням амілози. Цей спосіб і було обрано для фракціонування кукурудзяного крохмалю.

На кафедрі технології цукристих речовин НУХТ проведено серію досліджень з фракціонування крохмалю шляхом осадження амілози бутанолом. Для цього 12,44 г знежиреного кукурудзяного крохмалю суспендували в 100 мл 0,1 н. HCl та 15 мл бутанолу і нагрівали за постійного перемішування на киплячій водяній бані до початку клейстеризації зерен крохмалю при температурі 62,5 °С, потім – до закінчення клейстеризації – не вище, ніж при 64 °С. Через 6 хв від початку нагрівання температура досягала 85 °С і підтримувалась на цьому рівні ще 35 хв за періодичного перемішування суміші. Суміш охолоджували до кімнатної температури і витримували 10 – 12 год. Осад бутанолового комплексу амілози відфугувували на центрифугі з частотою обертання 2000 об/хв. Мікрокристалічний осад, отриманий у результаті фугування,

досліджували за допомогою мікроскопа МБІ-15. На фотознімках, отриманих під час мікроскопіювання, видно, що мікрокристалічний осад являє собою зшиті водневими зв'язками лінійні ланцюги ретроградованої амілози.



Мікрофотознімки осадженої амілозної фракції кукурудзяного крохмалю (збільшення у 660 разів)

Отже, в результаті дії на крохмальний клейстер органічних полярних комплексоутворювачів відбувається осадження амілозної фракції внаслідок утворення численних водневих зв'язків між амілозними ланцюгами. Отримані конгломерати збільшуються у міру витримування суміші і легко відфуговуються від розчинної амілопектинової фракції крохмалю. В-фракцію осаджували додаванням до маточного розчину 1 – 3 об'ємів метанолу. Фракції промивали двічі (спочатку метанолом, а потім діетиловим ефіром) і сушили при температурі 90 °С і під надлишковим тиском 0,8 кПа.

У результаті проведених досліджень середній вихід А-фракції становив від 26,6 до 30,2 %, а вихід В-фракції – від 50,3 до 58,7 % до маси крохмалю. Рівноважна вологість отриманих фракцій після висушування становила для амілози – 5,6, а для амілопектину – 9,1 %.

Чистоту амілози і амілопектину визначали за допомогою адсорбційних хроматографічних колонок з оксидом алюмінію, запропонованих М. Ульманом [2]. Колоночно-хроматографічний метод ефективний тоді, коли необхідно швидко визначити чистоту та

дисперсний стан крохмальних полісахаридів. Як встановив Ульман, оксид алюмінію є адсорбентом, що придатний для хроматографічного розділення крохмальних полісахаридів. В той час, як на лужній частині колонки з оксидом алюмінію адсорбується амілоза, амілопектин і продукти їх розкладу, на кислотній частині колонки утримується головним чином високомолекулярний амілопектин.

Колонки поступово наповнювали оксидом алюмінію, створюючи стовпчик заввишки 200 мм, і пропускали 0,1 н. розчин соляної кислоти у кількості, необхідній для отримання верхньої кислотної зони заввишки близько 85 – 90 мм. Нижня частина колонки залишалася лужною. Далі пропускали через одну колонку 0,01 % розчин амілози, а через іншу 0,04 % розчин амілопектину [2]. Після елюації забарвлювали вміст колонок розчином йоду.

В результаті з аналізу хроматограм було встановлено, що фракції як амілози, так і амілопектину майже не містять домішок інших полісахаридів. На першій колонці, через яку пропускали амілозу, у лужній зоні (нижня частина колонки) адсорбувалась амілоза, яка зафарбувалась йодом у насиченосинє забарвлення, і лише зовсім незначна кількість розгалуженої амілопектинової фракції затрималась у верхній кислотній зоні і зафарбувалась у світло-фіолетове забарвлення. Із співвідношення синього та фіолетового забарвлення видно, що чистота амілози близька до 90 %. На другій колонці, через яку пропускали амілопектин, у лужній зоні адсорбувався амілопектин і зафарбувався йодом у блідо-фіолетове забарвлення. Таке розшарування можливе тільки за умов абсолютно повного браку амілози у розчині, що пропускається через колонку. Отже, застосування бутанолу як органічного комплексоутворювача дає змогу отримати високий вихід фракцій порівняно із теоретично можливим. Чистота амілозної фракції у дослідях становила близько 90 %, чистота амілопектину – практично 100 %.

Висновки. Аналіз різних способів отримання фракцій крохмалю показав, що кожен з них має свої переваги та недоліки. Найдорожчим є фракціонування крохмалю аліфатичними спиртами. Проте цей спосіб забезпечує виділення амілози максимальної чистоти з більшим ступенем полімеризації у порівнянні з іншими способами, особливо при попередньому екстрагуванні низькомолекулярної амілозної фракції з крохмалю гарячою водою. Покращення економічних показників технологічних процесів фракціонування крохмалю можна досягти за рахунок комбінування різних способів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гулюк Н.Г., Жушман А.И., Ладур Т.А., Штыркова Е.А. Крахмал и крахмалопродукты. – М.: Агропромиздат, 1985. – 238 с.
2. Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 184 с.
3. Трегубов Н.Н., Жаров Ф.Я., Жушман А.И., Сидорова Е.К. Технология крахмала и крахмалопродуктов. – М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982. – 42 с.
4. Химия и технология крахмала / Под ред. Р.Л. Уистлера и Э.Ф. Пашаля. – М.: Пищ. пром-сть, 1975. – 363 с.

Надійшла до редколегії 08.11.06 р.