

Исследование эффекта гидратации экструдированных материалов

Е.В. РОМАШКО, Л.С. ДЕГТЯРЕВ, Е.В. КОБЫЛИНСЬКАЯ, В.И. КОВБАСА

Национальный университет пищевых технологий (г. Киев, Украина)

Представлена ГНУ НИИПП и СПТ

Изменения, которые происходят с крахмальной компонентой сырья, существенно влияют на поведение обработанного материала при взаимодействии его с водой [1]. Тем не менее механизм этого явления и факторы, которые его обуславливают, изучены недостаточно и требуют более детального исследования и пояснения.

Методом спинового зонда с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термического анализа исследованы процессы взаимодействия воды с экструдатами пшеничного крахмала, манной и рисовой круп. Выбор объектов исследования обусловлен тем, что манная и рисовая крупы традиционно используются для пищевых концентратов детского и диетического питания [2], экструдат пшеничного крахмала использовали в качестве модельного образ-

ца. Экструзионную обработку сырья проводили на одношнековом экструдере «Брабсндера» при параметрах, которые обеспечивают стабильную работу экструдера. Образцы анализировали в форме гелей, приготовленных в избытке воды с последующим ее удалением центрифугированием.

Термический анализ проводили на дериватографе Q-1000. Образец нагревали с постоянной скоростью (1,25 °С/мин) в интервале температур от 18 до 220 °С. Спектры ЭПР гелей экструдатов снимали на приборе Varian E-9 при повышении температуры от 20 до 70 °С с шагом в 10 °С. Спиновым зондом служил нитроксильный радикал. Вид полученных спектров представлен на рис 1.

Время корреляции (τ) вращательной диффузии свободного радикала рассчитывали согласно [3].



Рис. 1. Спектр ЭПР спинового зонда

Энергия активации (E_A) вращательной диффузии зонда рассчитывали по формуле

$$E_A = R d(\ln \tau) / dT, \quad (1)$$

где τ — среднее значение времени корреляции при данной температуре, с; R — газовая постоянная Планка.

После обработки спектров ЭПР спинового зонда для гелей исследуемых образцов получены некоторые характеристики поведения экструдатов при взаимодействии с водой (табл. 1).

Таблица 1

Исследуемый гель	Время корреляции свободного радикала, 10^{11} с	Энергия активации вращающейся диффузии, кДж/моль	Логарифм предэкспоненциального множителя $\ln A$
Пшеничного крахмала	4,2	19,2±0,7	-32,0±0,5
Крупы манной	5,3	14,7±0,4	-30,0±0,4
Крупы рисовой	4,9	12,8±0,9	-29,0±0,4

Время корреляции вращающейся диффузии радикала-зонда, которое указывает на время, за которое радикал возвратится в исходное положение, увеличивается в ряду экструдат пшеничного крахмала → экструдат манной крупы → экструдат рисовой крупы. Это свидетельствует о том, что в гелях частички экструдатов при восстановлении поглотили различное количество воды. В геле экструдата пшеничного крахмала оно наибольшее, а в геле экструдата манной крупы — наименьшее.

Данные, полученные методом спинового зонда, интересно сопоставить с результатами измерений коэффициента динамической вязкости исследуемых экструдатов (табл. 2) в спиртово-щелочных растворах. Этот коэффициент изменяется в рассматриваемом ряду экструдатов в том же направлении, что и энергия активации. Данный эффект обусловлен в первую очередь тем, что при переходе от экструдата пшеничного крахмала к экструдату манной или рисовой крупы изменяется молекулярный состав соответствующей системы. Наряду с крахмалом в состав круп входят белки, липиды, минеральные вещества и др. Эти составляющие, имеющие меньшую гидратационную способность по сравнению с модифицированным крахмалом, уменьшают количество воды,

Таблица 2

Исследуемый гель	Коэффициент динамической вязкости 3%-ых спиртово-щелочных растворов, Па·с
Пшеничного крахмала	8,4
Крупы манной	8,1
Крупы рисовой	7,8

поглощаемое всей системой. Поэтому скорость вращательной диффузии (D) радикала уменьшается.

По величине энергии активации можно судить о том, насколько крепко гели исследуемых образцов удерживают воду. У экструдата пшеничного крахмала величина такой энергии наибольшая, т.е. при повышении температуры молекулы экструдированного крахмала относительно легко высвобождают гидратированные молекулы воды. Это увеличение свободного объема, в котором вращается радикал, и соответственно уменьшает время корреляции вращающейся диффузии. Для образцов круп процесс высвобождения воды требует больше энергии, о чем свидетельствует характер спектров, а именно — медленное увеличение объема, в котором вращается радикал, с увеличением температуры. Наибольшее значение логарифма предэкспоненциального множителя $\ln A$, непосредственно связанного с энтропийной компонентой свободной энергии активации Гиббса, имеет гель экструдата пшеничного крахмала, что также указывает на большее количество поглощенной им воды по сравнению с крупками.

Таким образом, анализ спектров ЭПР гелей исследуемых образцов указывает на то, что экструдат пшеничного крахмала имеет большую гидратационную способность по сравнению с экструдатами круп. Тем не менее способность удерживать поглощенную воду у него наименьшая. Полученные данные относительно разных гидратационных свойств экструдатов будут учтены при разработке пищекоцентраатов быстрого приготовления на основе экструдированного зернового сырья.

Известно [4], что кleyстеризация крахмальной компоненты сырья при гидротермической обработке способствует образованию активных центров, по которым идет присоединение ОН-групп при его восстановлении. По нашему мнению, образование данных центров может сопровождаться перераспределением форм влаги с материалом. Для выяснения этого вопроса в исследуемых измельченных экструдатах были определены формы связи влаги.

Для коллоидных капиллярно-пористых материалов, которыми являются экструдаты, характерно наличие влаги в связанном состоянии (за счет адсорбционно и осмотически связанной влаги), а также капиллярной влаги, которая находится в макро- и микрокапиллярах. Поскольку массовая доля влаги в экструдатах составляет не более 10 %, очевидно, что свободная влага в них практически отсутствует или содержится в незначительном количестве.

Анализ кинетических кривых дегидратации экструдированных материалов (рис. 2, 3), полученных по результатам термического анализа, позволяет сделать вывод о некоторых общих закономерностях для всех образцов. В частности, характерным для них является наличие трех температурных диапазонов, каждый из которых связан с удалением влаги разного типа, отличающейся прочностью связи с материалом.

В первом диапазоне температур от 20 до 99,4...103,0 °C для нативного сырья и до 103...118,8 °C

Образец	Массовая доля влаги в материале, %	Температурный интервал удаления свободной воды, °С	Потеря массы материалом, мг
Пшеничный крахмал:			
нативный	10,26	20...99,4	29,3
экструдированный	7,99	20...03,1	24,0
клейстеризованный	8,30	17...126,0	12,0
Крупа манная:			
нативная	11,04	20...103,1	42,8
экструдированная	8,35	20...118,8	26,0
Крупа рисовая:			
нативная	11,03	20...103,6	28,4
экструдированная	7,97	20...118,7	26,0

Поскольку экструдирование образцов проводят при температуре 120...140 °С, вода, энергия связи которой с материалом незначительная, во время экструдирования находится в виде пара и выполняет функции порообразователя при формировании экструдатов. Следствием этого является большая гидрофильность экструдатов по сравнению с нативным сырьем за счет образования дополнительных активных центров (гидроксильных групп), связывающих воду.

По нашему мнению, перераспределение форм связи влаги с материалом в направлении увеличения доли связанной воды определенным образом связано с процессом клейстеризации крахмала при экструдировании. Для подтверждения этого предположения исследовали дериватограмму модельного образца — высушенной пленки клейстеризованного пшеничного крахмала. Клейстеризацию образца проводили в избыточном количестве воды при обычных условиях. Полученные данные (см. табл. 3) подтверждают наше предположение, поскольку потеря массы клейстеризованным крахмалом почти в 2 раза меньше по сравнению с экструдированным. Следовательно, более полное протекание процесса клейстеризации крахмала увеличивает количество активных центров и, как следствие, повышает содержание связанной воды в экструдатах. Образование активных центров в процессе экструзионной обработки предопределяет большую гидратационную способность экструдатов по сравнению с нативным материалом, т.е. чем больше степень клейстеризации крахмальной компоненты сырья, тем выше ее гидратационная способность.

Л и т е р а т у р а

- Кобальська О.В. Розроблення раціональних технологій харчокоңцентратів швидкого приготування на основі екструдованої крохмалемолотої сировини: Дис... канд. техн. наук: 05.18.01. Київ, 2000.
- Азбука харчування. Харчування дітей: Довідник / За ред. С.К.Ткаченко, І.О.Мартинюка. — Львів: Світ, 1995.
- Буяченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение. — М.: Химия, 1972.
- Геня С.А., Дмитриева Е.Т., Каурцева И.В. Крупные концентраты, не требующие варки. — М.: Пищевая промышленность, 1975.

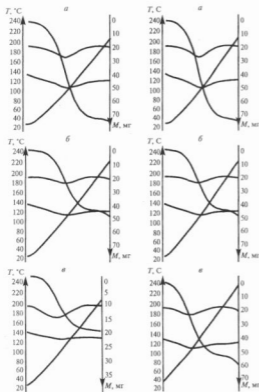


Рис. 2. Дериватограммы пшеничного крахмала: а — нативного; б — экструдированного; в — клейстеризованного

для экструдатов наблюдается почти линейное повышение температуры образцов и незначительная потеря влаги. Очевидно, что в этом интервале температур происходит удаление влаги макро- и микрокапилляров с низкой энергией связи. При нагревании образцов до температуры 99,4... 118,8 °С для нативного и экструдированного сырья соответственно наблюдается эндотермический пик, который отображает термические процессы, характеризующие удаление влаги с разными формами связи. Вероятно, в этом температурном интервале происходит также удаление воды, связанной адсорбционными центрами коллоидных систем, которыми могут быть гидроксильные группы полисахаридов и в незначительном количестве белков у образцов круп. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается незначительной потерей массы, обусловленной, вероятно, началом окисления органических соединений. Результаты термического анализа (табл. 3) свидетельствуют, что экструдирование вызывает перераспределение влаги в направлении увеличения доли связанной влаги.

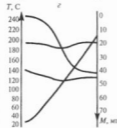


Рис. 3. Дериватограммы круп: а — манной нативной; б — манной экструдированной; в — рисовой нативной; г — рисовой экструдированной