

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ РІЗНИХ ВИДІВ

Для визначення стану вологи у нативних і модифікованих крохмалях було проведено дослідження термічної стійкості крохмалів різних видів. За допомогою методів термогравіметрії отримано інформацію про відносну термічну стабільність крохмалю, залежність термостабільності від характеру модифікувальних домішок, роль вологи в кінетиці термічної деструкції. Значний інтерес становлять дослідження реакцій термічного розкладання цих сполук, вивчення умов їх перебігу, виявлення факторів, які сприяють зниженню втрат сировини і стабілізації продуктів.

Крохмалі різних видів широко застосовуються в харчовій промисловості [1], оскільки вони є одними з найпоширеніших натуральних структуроутворювачів, загусник і стабілізаторів. Останнім часом на ринках України з'явилося багато різних видів модифікованих крохмалів, тому актуальним є завдання вивчення фізичних та хімічних властивостей сировини, розроблення нових рецептур харчових продуктів і вдосконалення технологічного процесу.

Аналіз літературних даних дає можливість зробити висновок, що сьогодні проводиться дослідження властивостей крохмалів, у тому числі модифікованих, визначення структури крохмальних клейстерів, їх властивостей, розроблення нових видів продуктів з їх використанням. Проте термічна стійкість і стан вологи в крохмальних продуктах вивчені недостатньо, що не завжди дозволяє вибрати необхідний режим технологічного процесу оброблення. Спірним є питання розділення вологи в крохмалі на вільну та зв'язану. За П.А. Ребіндером [1], розрізняють такі види зв'язаної води: хімічно зв'язана (найбільш міцно зв'язана), адсорбована (волога мономолекулярного шару на поверхнях), капілярна (волога моношару біля стінок капілярів, енергія зв'язку якої наближається до енергії вільної води), осмотично зв'язана волога. Величина енергії зв'язку вологи з матеріалом є основним критерієм, за яким до вільної вологи відносять осмотично зв'язану вологу і вологу

капілярів. Вода адсорбована і волога мікрокапілярів радіусом менше за 10^{-7} м мають більшу енергію зв'язку і відносяться до зв'язаної води.

Методи термоаналітичного аналізу головним чином використовують для дослідження хімічних реакцій і фізичних перетворень, які відбуваються під дією тепла в хімічних сполуках. До термоаналітичних методів аналізу відносяться: диференційно-термічний аналіз (ДТА), термогравіметрія (ТГ), диференційна термогравіметрія (ДТГ).

Термічні процеси (хімічні реакції чи фазові перетворення) завжди супроводжуються зміною внутрішнього тепловмісту системи. Такі теплові ефекти можуть бути визначені методом ДТА.

У речовині під час нагрівання в результаті випаровування або розкладання відбувається зміна її маси, яка з більшою точністю фіксується методом ТГ. Однак оцінюючи криві ТГ, важко визначити температуру початку розкладання, тому використовують метод, який дозволяє одночасно записувати криві ДТА, ТГ, ДТГ і температуру. Це дає можливість відрізнити такі процеси, як плавлення, модифікація від ендо- і екзотермічних процесів, пов'язаних із розкладанням і випаровуванням речовини.

Для визначення стану вологи у нативних і модифікованих крохмалях було проведено дослідження термічної стійкості крохмалів різних видів, а саме: нативних крохмалів картоплі та кукурудзи: крохмалів, гідролізованих кислотою: ацетильованих крохмалів картоплі та кукурудзи, а також екстродованих крохмалів відповідних видів.

Для цього використовували метод термогравіметричного аналізу (ДТА) на приладі "Дериватограф Q-1500", принцип роботи якого детально викладений у літературі [2-3].

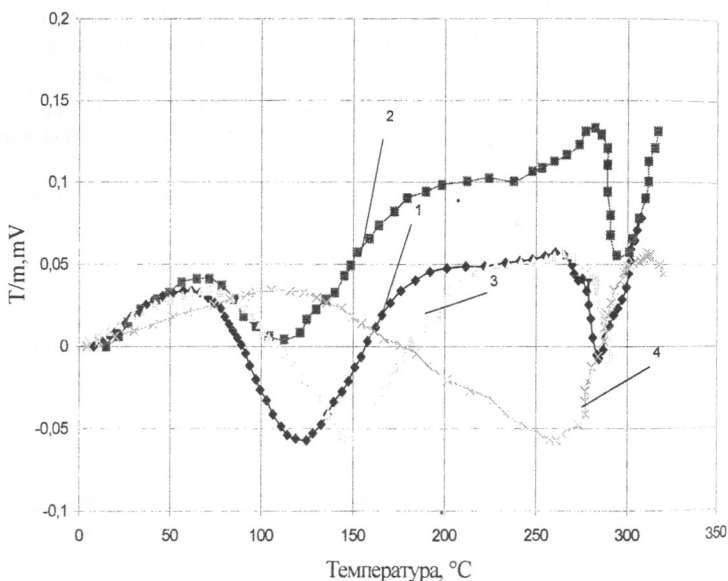
Наважку крохмалю 0,08 - 0,11 г уносили в керамічний тигель приладу, еталоном була інертна речовина, яку вносили в паралельний тигель. Інтегральна термopара калібрувалася по бензойній кислоті, яка має стандартну температуру плавлення. Прогрівання системи здійснювали зі швидкістю $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ від 15 до 300°C із точністю $\pm 2^{\circ}\text{C}$, чутливість ДТА = 250, ДТГ = 500.

Методи термогравіметрії дозволяють отримати інформацію про відносну термічну стабільність крохмалю, залежність термостабільності від характеру модифікувальних домішок, роль вологи в кінетиці термічної деструкції, тому значний інтерес становить дослідження реакцій термічного розкладання цих сполук, вивчення умов їх перебігу, виявлення факторів, які сприяють зниженню втрат сировини і стабілізації продуктів.

У ході експерименту було знято дериватограми досліджуваних зразків, які мали однотипний характер, зі зміщенням ендотермічних піків у різні термічні діапазони.

Механізм реакції термічного розкладання досліджуваних крохмалів достатньо складний. Однак зміни ентальпії, які виражалися в ендо- та екзотермічних ефектах, дають можливість припустити наявність перебігу наступних процесів.

Якщо порівняти криві ДТА (рисунки 1-2), то можна побачити, що в температурному інтервалі $\approx 50...150^{\circ}\text{C}$ відбувається ендотермічний процес пов'язаний на нашу думку, з виділенням адсорбційної вологи. Причому залежно від модифікації спостерігаються температурні коливання.

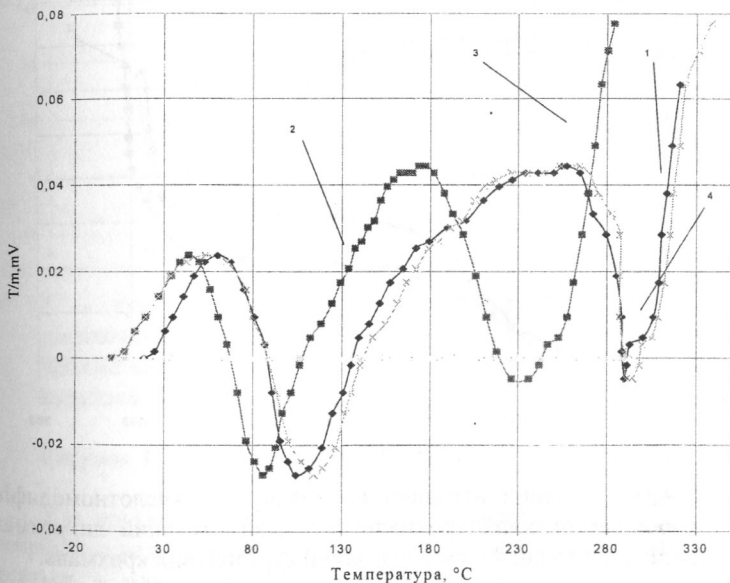


1 – кукурудзяний нативний крохмаль; 2 – кислотномодифікований картопляний крохмаль; 3 – ацетильований дикрохмальфосфат картоплі; 4 – екструдований картопляний крохмаль.

Рисунок 1 – Диференціальний термічний аналіз

Серед вивчених видів картопляного крохмалю найбільш широкий температурний інтервал спостерігається для екструдованого крох-

малю (від 60 до 190°C), кислотномодифікованого крохмалю ОПВ-1 (від 90 до 190°C), нативного крохмалю (від 60 до 190°C), ацетильованого дикрохмаль фосфату (від 60 до 200°C). Для кукурудзяного крохмалю різних модифікацій відповідно температурний інтервал становить: для ОПВ-2 від 50 до 150 °C, кукурудзяного нативного від 65 до 195°C, екструдованого від 65 до 195°C, ацетильованого дикрохмаль адипату восковидної кукурудзи від 65 до 195°C. Таку розбіжність можна пояснити відмінностями у структурі молекул модифікованих крохмалів, за рахунок розриву існуючих зв'язків (кислотномодифіковані крохмалі) і утворення нових (зшиті крохмалі).

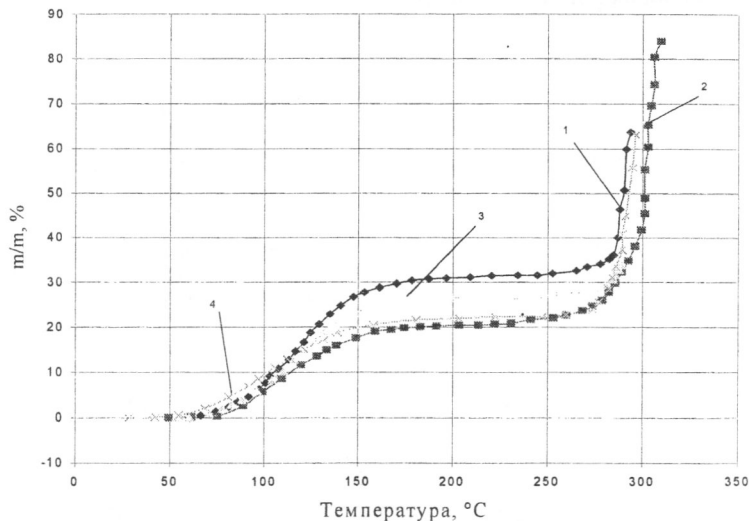


1 – кукурудзяний нативний крохмаль; 2 – кислотномодифікований крохмаль кукурудзи; 3 – ацетильований дикрохмаль-адипат восковидної кукурудзи; 4 – екструдований кукурудзяний крохмаль.

Рисунок 2 – Диференціальний термічний аналіз

За температури 150...250 °C спостерігається зона термічної стійкості досліджуваних крохмалів, оскільки їх маса залишається стабільною, а будь-які ефекти на кривій ДТА не реєструються.

Результати співставлення кривої ДТА з кривою ДТГ (рисунку 3-4) дозволяють стверджувати, що для всіх зразків максимальна швидкість перебігу процесу втрати вологи знаходиться в діапазоні 107...123°C, про що свідчить наявність розмитих мінімумів на кривій ДТГ. Такі піки характерні для фазових перетворень. У даному випадку ми спостерігаємо випаровування та кипіння води, що супроводжується втратою маси. Цей пік пов'язаний із поглинанням зовнішнього тепла (ендотермічний перехід), яке йде на утворення нових ступенів свободи, на перехід води з рідкого в газоподібний стан.



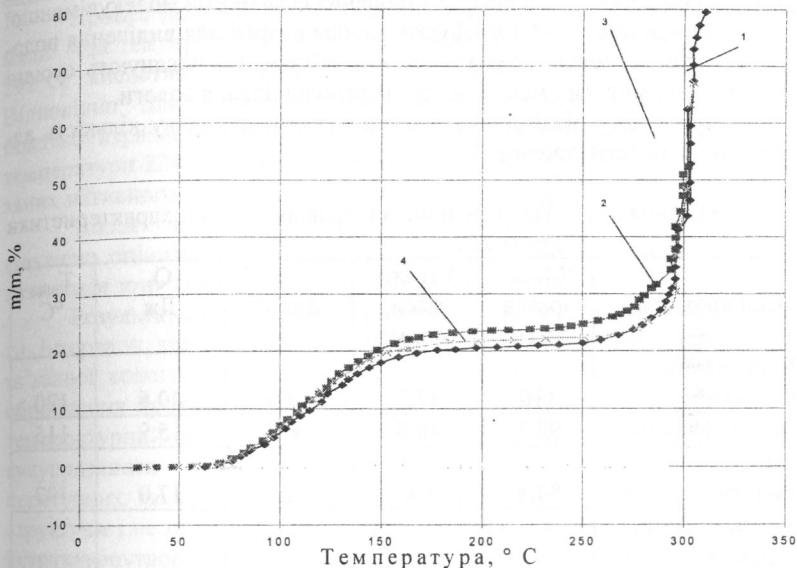
1 – картопляний нативний крохмаль; 2 – кислотномодифікований картопляний крохмаль; 3 – ацетилований дикрохмальфосфат картоплі; 4 – екструдований картопляний крохмаль.

Рисунок 3 – Відносна втрата маси залежно від температури

Кількість теплоти, що поглинається, визначали за площею піку, що обмежувалась прямою дотичною до максимумів кривої ДТА. Градування кривої ДТА проводили по дистильованій воді.

Проведені дослідження дистильованої води показали, що мінімальний пік відповідає температурі 100°C, причому права частина кривої мінімуму практично вертикальна. Для наших досліджуваних зразків права частина кривої мінімуму подовжена і сягає температури

190°C. Тому якби досліджувані крохмалі містили лише вільну вологу, то максимуми приходилися б на температуру 100°C.



1 – кукурудзяний нативний крохмаль; 2 – кислотномодифікований кукурудзяний крохмаль; 3 – ацетильований ди-крохмальадипат восковидної кукурудзи; 4 – екструдований кукурудзяний крохмаль.

Рисунок 4 – Відносна втрата маси залежно від температури

Для крохмалю характерна наявність води у зв'язаному стані (адсорбційна вода і вода мікропор), а також капілярної води, яка міститься в макропорах. Під мікропорами розуміють отвори, які відповідають ефективному діаметру молекули води, тому вода в таких мікропорах не може бути у вільному стані - вона зв'язана з поверхнею мікропори. Для цієї води значно вищий потенційний бар'єр кипіння та випаровування. Тому наявність $T_{\min} > 100^{\circ}\text{C}$ для всіх крохмалів свідчить про наявність води в мікропорах. Зрозуміло, що вода знаходиться в крохмалі і в макропорах, оскільки випаровування починається з температури близько 50°C (крива ДТГ).

Аналіз даних свідчить, що максимальну температуру випаровування мають нативні картопляний і кукурудзяний крохмалі, а також ацетильовані крохмалі. Найменшу температуру випаровування - екст-

рудовані та кислотномодифіковані крохмалі. Це пояснюється тим, що в процесі екструдування і кислотної модифікації відбувається розщеплення крохмального ланцюга та утворення фрагментів молекул меншої молекулярної маси, які потребують менше енергії для виділення вологи. Нативні та зшиті крохмалі містять зв'язки, які поєднують сусідні крохмальні ланцюги і мають вищу енергію виділення вологи.

При цьому різні види крохмалю утримують різну кількість адсорбованої вологи (таблиця 1).

Таблиця 1 – Теплофізичні та гравіметричні характеристики крохмалю

Вид крохмалю	Маса зразка М, мг	Утрати маси Δm , мг	ε , $\Delta m/M$	Q, Дж	T_{min} , °C
Картопляний: нативний	110	17,2	15,6	40,6	120
екструдований	98,5	10,8	10,9	15,9	115
кислотно-модифікований	84,8	8,4	9,9	17,0	197
ацетильований дикрохмал фос- фат картоплі	113,3	15,0	13,0	41,0	120
Кукурудзяний: нативний	106,5	11,2	10,5	17,8	119
екструдований	109,3	12,0	11,0	24,9	114
кислотно-модифікований	100,0	11,5	11,5	14,8	110
ацетильований дикрохмал ади- пат восковидної кукурудзи	107,0	13,00	12,1	29,6	123

Починаючи з температури 230...250°C (залежно від виду модифікації) відбувається яскраво виражений ендотермічний процес, який супроводжується значною втратою маси. Можливо, він обумовлений внутрішньо молекулярною дегідратацією за рахунок відокремлення атомів водню і гідроксильних груп від сусідніх атомів вуглецю в глікозидних ланцюгах.

Візуально за температури спостерігається зміна кольору з білого на темно-коричневий, що є ознакою термічної деструкції крохмалю,

яка супроводжується виділенням хімічно зв'язаної води, що входить безпосередньо до залишків α -глюкози.

Процес деструкції продукту починається: для нативного крохмалю – за температури 283°C , ацетильованого дикрохмаль фосфату – 292°C , кислотнo гідролізованого крохмалю ОПВ-1 – при 296°C . Відповідно для кукурудзяного крохмалю хімічно зв'язана вода помітно втрачається: для ацетильованого дикрохмаль адипату – за температури 224°C , крохмалю модифікації ОПВ-2 – 230°C , кукурудзяних нативного та екструдованого крохмалів – 290°C .

Таким чином, проведені дослідження дають можливість кількісно оцінити процес обезводнення крохмалів під час нагрівання, визначити зону термічної стійкості та початок термічної деструкції.

Результати оброблення отриманих кривих дозволяють визначити інтервали температур, в яких відбувається виділення вільної та зв'язаної води, і встановити режими, за яких доцільно проводити оброблення крохмальованих продуктів (для картопляного крохмалю температурний оптимум знаходиться у межах від 50 до 145°C , а для кукурудзяного – від 50 до 135°C). Оброблення сировини в таких температурних межах сприяє створенню готового продукту необхідної структури і не призводить до втрати крохмалем властивостей загусник і структуроутворювача.

Отримані дані про стабілізувальний вплив модифікованих домішок на крохмаль можуть бути використані для зниження втрат крохмалю в процесі виробництва, а також для отримання декстринів у виробничих умовах.

Література

1. Лезенко Г.А. Исследование модифицированных крахмалов методом дериватографии / Г.А. Лезенко, Л.Д. Бобровник, О.П. Назарова // Сахарная промышленность. – 1985. – №6. – С. 52-54.
2. Ліпєць А. А. Технологія крохмалю та крохмалепродуктів: Навч. посіб. – К.: НУХТ, 2003. – 168с.
3. Керр В.Р. Химия и технология крахмала. – М.: Пищепромиздат, 1956. – 579с.