

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ ВИДІВ КРОХМАЛЮ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ЯКІСТЬ ХЛІБНИХ ВИРОБІВ

В.В. Літвяк, провідний науковий співробітник відділу технологій продуктів із картоплі, плодів та овочів, кандидат хімічних наук, РУП "Науково-практичний центр Національної академії наук Білорусі з продовольства, м. Мінськ, Республіка Білорусь

Д.П. Лісовська, професор кафедри товарознавства продовольчих товарів, кандидат технічних наук, УО "Білоруський торговельно-економічний університет споживчої кооперації", м. Гомель, Республіка Білорусь

О.В. Грабовська, завідувач кафедри фізичної і колоїдної хімії, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій, Київ, Україна

Наведено порівняльну оцінку властивостей різних видів крохмалю. Обґрунтовано та експериментально підтверджено ефективність використання модифікованого картопляного крохмалю для покращення якості та збільшення терміну зберігання хлібних виробів.

В.В. Литвяк, Д.П. Лисовская, Е.В. Грабовская Сравнительная оценка свойств некоторых видов крахмала и их влияние на качество хлебных изделий

Приведена сравнительная оценка свойств различных видов крахмала. Обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования модифицированного картофельного крахмала для улучшения качества и увеличения срока хранения хлебных изделий.

V.V. Lityyak, D.P. Lisovskaya, O.V. Grabovska Comparative evaluation of properties of some kinds starch and their influence on quality of bread products

The comparative evaluation of properties of different types of starch is given. Described and experimentally verified the effectiveness of uses of modified potato starch to improve quality and increase shelf life of bread products.

Завдяки унікальним властивостям, здатності до хімічних перетворень та модифікацій крохмалів застосовують у різних харчових виробництвах (кондитерському, хлібопекарському, ковбасному, спиртовому та ін.), в кулінарії, для виробництва крохмалепродуктів, у нехарчових галузях (паперовій, текстильній, парфумерній та ін.) і медицині. До крохмалепродуктів відносяться саго, модифікований крохмаль, патока, глюкоза, глюкозні та глюкозно-фруктозні сиропи.

В Україні на сьогодні виробляється два види крохмалю: картопляний та кукурудзяний, які відрізняються вмістом супутніх домішок і властивостями. Внаслідок фізичного, хімічного або фізико-хімічного оброблення можна отримати велику кількість похідних крохмалю зі зміненими тим чи іншим чином фізико-хімічними властивостями. Виробництво і застосування модифікованого крохмалю швидкими темпами зростає у всьому світі, проте в Україні воно, практично, відсутнє. Невелику кількість модифікованого крохмалю виробляють два приватних підприємства у Чернігові, проте ці виробництва не можуть задовольнити зростаючу потребу ринку в різних видах модифікованого крохмалю.

Модифікований крохмаль відносять до групи харчових добавок, які використовують для створення необхідних або зміни існуючих реологічних властивостей харчових продуктів, що регулюють або формують їх консистенцію та структуру.

Застосування в сучасній харчовій технології структуроутворюючих добавок дозволяє створити асортимент продуктів емульсійної і драгелеподібної природи (маргарин, майонез, соус, пастила, зефір, мармелад та ін.),

структурованих і текстурованих. Значна кількість модифікованого крохмалю використовується у хлібопеченні для покращення якості та терміну зберігання хлібобулочних виробів.

Масова частка крохмалю у зерновій сировині складає до 75 %. Оскільки суттєва частка сухих речовин борошна припадає на крохмаль, його вплив на хлібопекарські властивості є значним. Відомі дослідження учених [5], щодо впливу крохмалю на структуру хлібного м'якуша. Згідно характеристики, наданої Сандстедтом [1], крохмаль розбавляє клейковину пшеничного борошна до належної консистенції, поставляє цукор в результаті дії амілази і забезпечує необхідну для міцного зв'язування з клейковиною поверхню. При випіканні (в період клейстеризації) він забирає і зв'язує воду від клейковини.

Особливістю хліба і хлібобулочних виробів (далі - хлібні вироби) є різке погіршення споживчих властивостей при зберіганні. Проблема продовження свіжості, поліпшення якісних показників шляхом введення спеціальних компонентів, удосконалення технології і пакування є актуальною і на сьогодні.

За даними ранніх дослідів, проведених Ліндетом [3], встановлено, що черствіння викликане ретроградацією полісахаридів крохмалю, хлібний м'якуш і крохмальний клейстер при старінні ущільнюються [4]. Крім того, значний вплив на зберігання хлібних виробів має вологопоглинальна здатність крохмалю. Встановлено [6], що зерновий крохмаль має меншу вологоємність, ніж крохмаль з коріння або бульби. Це зумовлює проведення досліджень щодо встановлення взаємозв'язку між властивостями крохмалю різного походження та якісними показниками і свіжістю хлібних виробів.

У завдання дослідження входило проведення порівняльної оцінки гранулометричного складу і форми крохмальних зерен у борошні та різних видах крохмалю, вмісту амілози, в'язкості свіжого і старіючого крохмального клейстеру та спектрів поглинання йодного комплексу, а також оцінка якісних показників хлібних виробів, отриманих із додаванням крохмалю, та аналіз взаємозв'язків між показниками.

Об'єктами дослідження були зразки крохмалю, виділеного з борошна пшеничною вищого сорту М54- 23 та житнього обдирного; зразки нативного: картопляного і тапіокового крохмалю, а також картопляний модифікований (окиснений) крохмаль, отриманий із застосуванням окисників KMnO_4 і/або H_2O_2 ; хліб житній з обдирного борошна, формовий і булки пшеничні з борошна вищого ґатунку М54- 23 з введенням в рецептуру крохмалю (5 % до маси борошна).

Початкові показники якості борошна і крохмалю визначені стандартними методами: в'язкість крохмального 2 % -го клейстеру (температура 20°C) – за допомогою капілярного віскозиметра; розміри і форма крохмальних зерен – з використанням скануючого електронного мікроскопа LEO 1420 (Germany); спектри поглинання йодного комплексу крохмальних полісахаридів – за допомогою спектрофотометра СФ-16; масова частка амілози – фотометричним титруванням йодом за Рихтером [7]; свіжість хлібних виробів – за зміною масової долі води і за органолептичними показниками згідно 5-бальної системи.

Для обробки даних використані математико-статистичні методи в середовищі Excel.

Дані щодо вмісту крохмалю та його гранулометричного складу в різних видах борошна представлені в **таблиці 1**. З отриманих експериментальних даних (**див. табл. 1**), борошно пшеничне характеризується більшим вмістом крохмалю в порівнянні з житнім. Розмір зерен пшеничного крохмалю - до 30 мкм, особливістю є наявність значної кількості дрібних зерен (до 20 мкм) –84,2 % до загальної кількості. Крохмаль житнього борошна містить дрібних зерен 43,9 % і середніх –54,7 %.

Таблиця 1

Вміст крохмалю в борошні і його гранулометричний склад, %

Вид борошна	Вміст	Розміри зерен, мкм		
		дрібні до 20 мкм	середні 20-40 мкм	великі >40 мкм

	крохмалю,	00-5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-45
Пшеничне	69,1	19,3	26,3	8,8	29,8	10,5	5,3	–	–	–
Житнє	65,9	1,3	21,3	5,3	16,0	20,0	16,0	6,7	12,0	1,4

Примітка: 40-60 мкм – великі; понад 60 мкм – дуже великі

Гранулометричний склад різних видів крохмалю представлений на **рис. 1**. Найбільша кількість дрібних зерен крохмалю властива тапіоковому крохмалю (97,3 %) (**див. рис. 1**). Картопляний крохмаль характеризується наявністю дрібних і середніх зерен, причому в модифікованому крохмалі дрібних зерен більше в порівнянні з природним на 4,3 %.

Тапіоковий і пшеничний види крохмалю характеризуються підвищеним вмістом дрібних зерен. Житній крохмаль містить більшу кількість середніх за розміром зерен.

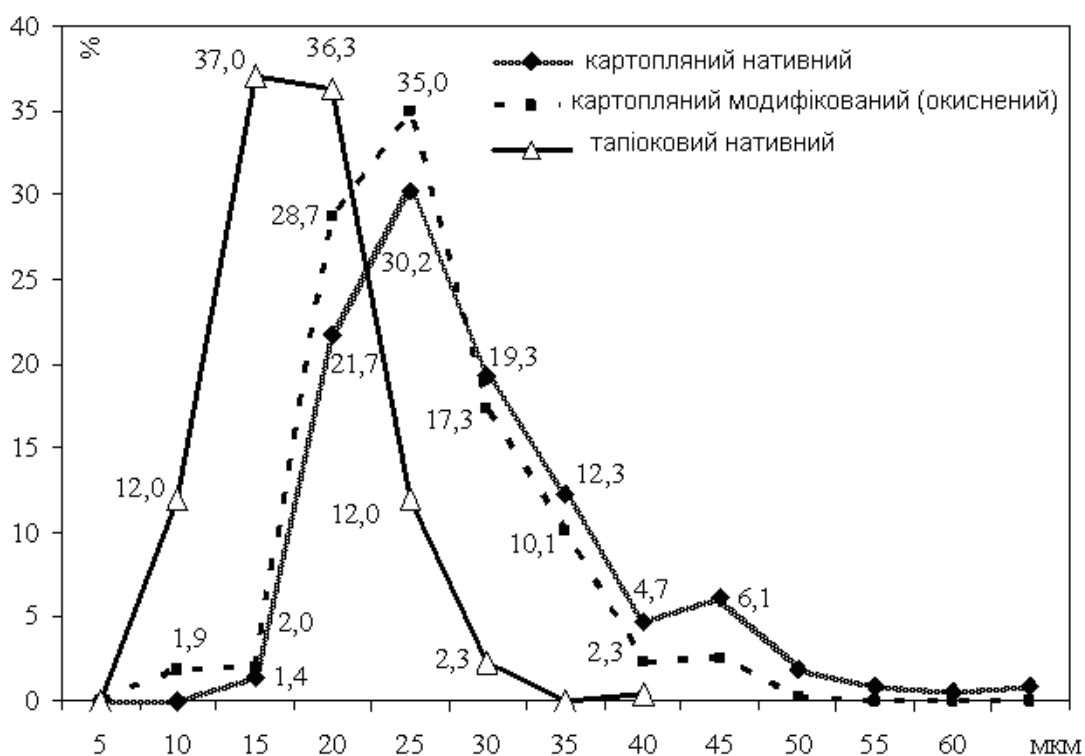


Рис. 1. Гранулометричний склад крохмальних зерен різних видів крохмалю

При визначенні вмісту амілози у зразках крохмалю (**див. табл. 2**) встановлено, що крохмаль із зернової сировини – пшеничний і житній має

більший вміст амілози в порівнянні з природними картопляним і тапіоковим зразками крохмалю.

Таблиця 2

Вміст амілози і амілопектину в досліджуваних зразках крохмалю, %

Вид крохмалю	Амілоза, %	Амілопектин, %
Картопляний нативний	15,1	84,9
Картопляний модифікований (окиснений)	12,6	87,4
Тапіоковий нативний	11,6	88,4
Пшеничний нативний	25,8	74,2
Житній нативний	23,1	76,9

Найменша кількість амілози міститься в картопляному модифікованому і тапіоковому нативному крохмалі. Кореляція між вмістом амілози і розмірами зерен слабка. У зв'язку з цим необхідно було визначити фазові особливості структури зерен крохмалю.

Дослідження фазової структури різних видів крохмалю (див. табл. 3) вказує на значну відносну міру аморфності, особливо в житньому крохмалі.

Таблиця 3

Особливості фазової структури різних видів крохмалю

Тип крохмалю	Відносна міра кристалічності, %	Відносна міра аморфності % (a_k)	Коефіцієнт спорідненості до хімічного модифікуючого чинника ($k_x = a_k / a_{k,max}$)	
<i>Бульбовий крохмаль</i>				
Картопляний	35,0	65,0	0,801	Середній 0,774
Тапіоковий	39,4	60,6	0,747	
<i>Зерновий крохмаль</i>				
Пшеничний	36,4	63,6	0,784	Середній 0,837
Житній	27,5	72,5	0,894	

Примітка: Основний критерій хімічного модифікуючого чинника (аморфність) розраховується за формулою: ($k_x = a_k / a_{k,max}$)

де: a_k - аморфність крохмалю, %;

$a_{k,max}$ - максимальна аморфність крохмалю %

($a_{k,max} = 81,1\%$ - у ячмінного і горохового

крохмалю).

Як відомо [9], компактні області крохмального зерна з впорядкованою структурою, що визначають кристалічність, гідролізуються повільно, менш впорядковані ділянки, де зосереджені точки розгалуження, руйнуються значно швидше.

Аморфна частина зерен утворює безперервну фазу і включає кристалічні утворення крохмалю типу ламелей (див. рис. 2). Міра кристалічності природного крохмалю залежить від його походження. Характерна будова крохмальних зерен обумовлює подвійне променезаломлення. Методом ширококутового рентгенівського розсіювання виявлено, що крохмаль злаків утворює кристалічну структуру типу А, бульбовий крохмаль – В-структуру.

Встановлено, що крохмальне зерно неоднорідно забарвлюється полярними барвниками. Це свідчить про різний вміст заряджених груп і різну інтенсивність протікання реакцій у різних частинах крохмального зерна.

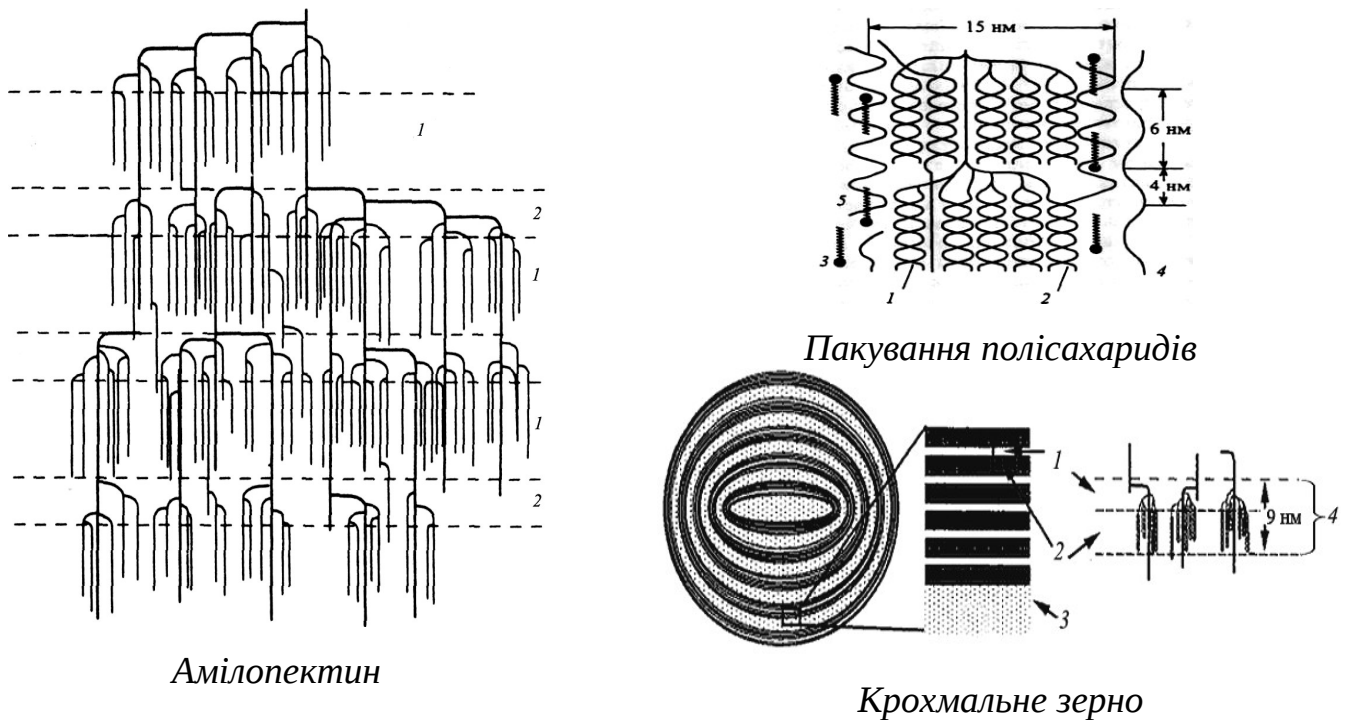


Рис. 2. Будова нативного крохмалю: амілопектин: 1 – кристалічні області, 2 – аморфні області; пакування полісахаридів: 1 – спіралі амілопектину, 2 – гібридні спіралі амілози та амілопектину, 3 – вільні ліпіди; 4 – вільна амілоза, 5 – V-структури амілози; крохмальне зерно: 1 – аморфна ламель; 2 – кристалічна ламель; 3 – аморфне ростове кільце; 4 – один кластер

Знання характеру пакування полісахаридних молекул і розподіл ланцюгів амілопектину в різних областях зерна (див. рис. 3, табл. 3), можна стверджувати, що інтенсивніше зафарбовуються аморфні області зерна модифікованого крохмалю оскільки:

- фосфати, які впливають на зафарбовування, знаходяться переважно у В-ланцюгах амілопектину і, понад усе, в аморфних областях;
- окиснику легше атакувати амілопектин в нещільно сформованих аморфних областях і, саме тому, в цих областях є більша кількість заряджених карбонільних груп.

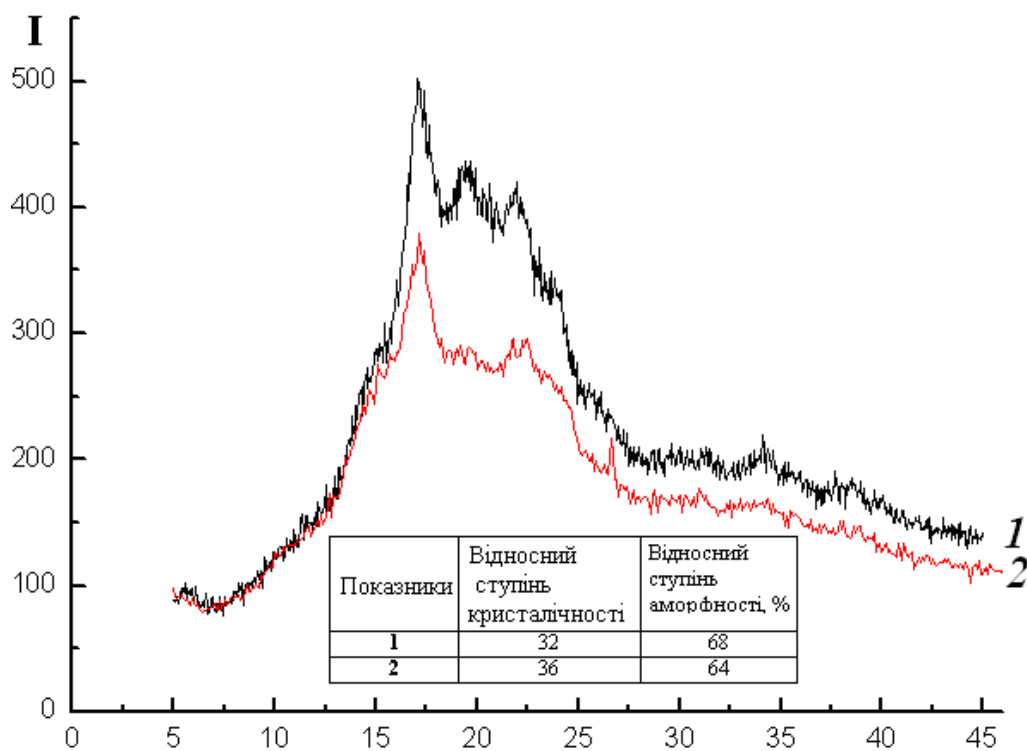


Рис. 3. Рентгенограми картопляного крохмалю: 1 – нативний; 2 – окиснений

Між вмістом амілози і мірою аморфності кореляційний зв'язок помітний: $r = 0,534$.

Дослідження в'язкості картопляного і тапіокового крохмального клейстеру (див. рис. 4) свідчить про те, що вони в процесі зберігання піддаються

ретроградації. Причому, сильніше ретроградація відбувається в клейстері картопляного нативного крохмалю, що описується логарифмічним рівнянням.

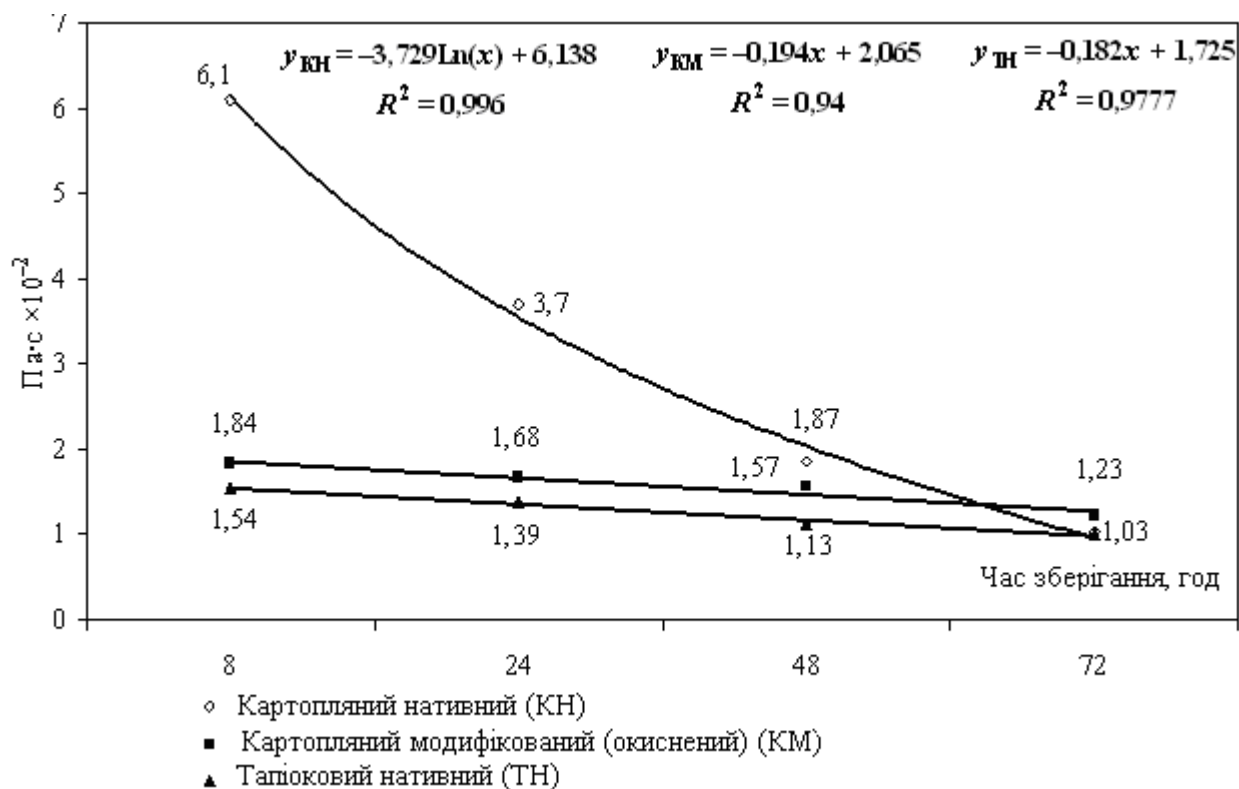


Рис. 4. Залежність в'язкості крохмальних клейстерів від часу зберігання

Крива зміни в'язкості крохмального клейстеру, отриманого з модифікованого (окисненого) крохмалю, в ході зберігання подібна до кривої зміни в'язкості клейстеру тапіокового нативного крохмалю та описується лінійними рівняннями. У зв'язку з цим, для подальших досліджень щодо черствіння хлібних виробів, доцільно використовувати картопляний окиснений і тапіоковий нативний крохмаль.

Відповідно до досліджень [10] встановлено, що при зберіганні крохмального клейстеру відбувається зміцнення структури амілопектину з виділенням частини зв'язаної води, вивільнення амілози, що впливає на в'язкість крохмального клейстеру.

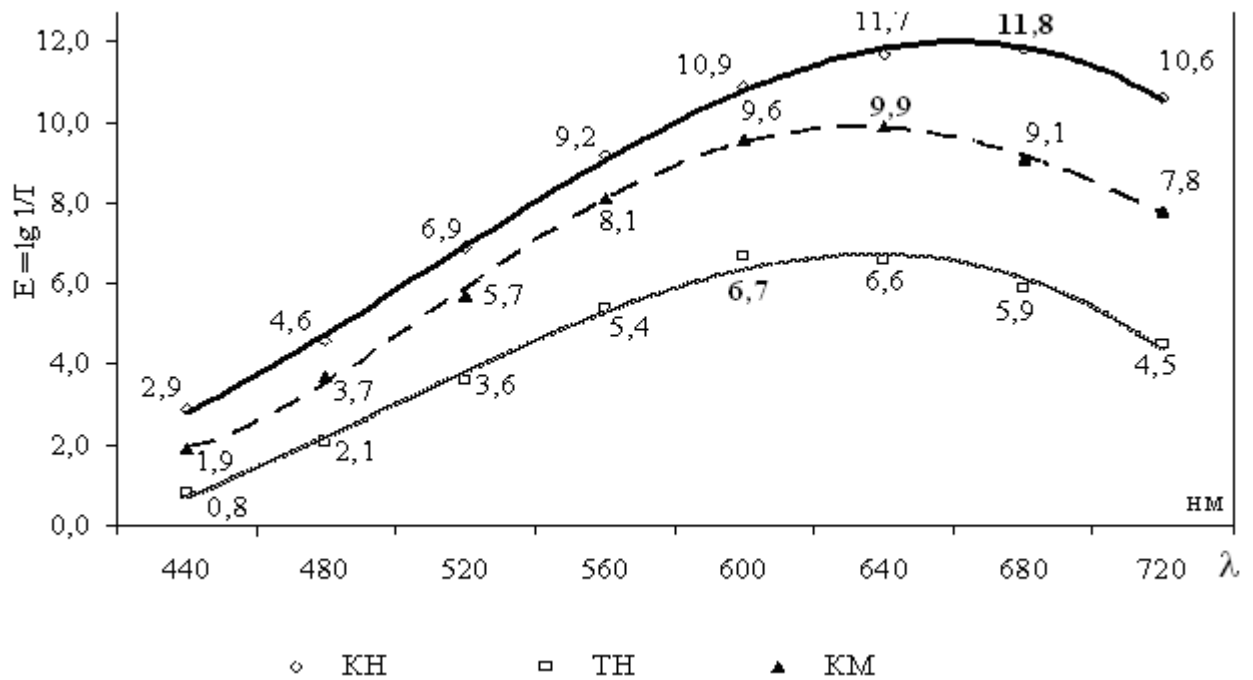


Рис. 5. Поглинання йодного комплексу крохмальних клейстерів (λ – довжина хвилі; E – екстинкція)

Довжина хвилі максимальних екстинкцій йодних комплексів крохмальних полісахаридів в досліджуваних зразках крохмалю різна (див. рис. 5). Так, для картопляного нативного крохмалю екстинкція становить 11,8, для картопляного модифікованого крохмалю –9,9, а для тапіокового крохмалю –6,7 при довжині хвилі (λ) відповідно 680, 600 та 640 нм.

Для клейстерів, що зберігалися певний час, вказані спектри розташовуються нижче. При ретроградації крохмаль стає стійкішим до дії амілаз, збільшується каламутність клейстеру, зменшується здатність до утворення забарвленого комплексу з йодом, а частина крохмалю випадає в осад.

Хлібні вироби, випечені з житнього обдирного борошна та пшеничного вищого сорту з введенням картопляного окисненого крохмалю і тапіокового нативного характеризуються пониженим вмістом масової долі води і підвищеною пористістю м'якуша. В процесі зберігання хлібних виробів при температурі 20 ± 2 °С при відносній вологості повітря 75 % відбувається зменшення масової долі води в житньому хлібі і пшеничних булках (див. табл. 5).

Зміна вологості хлібних виробів в процесі зберігання

Види виробів	Час зберігання, год			
	Свіжі (8 год)	24	48	72
<i>Хліб житній з обдирного борошна</i>				
Контроль (без крохмалю)	49,0	47,0	46,0	44,0
З картопляним окисненим крохмалем	48,0	48,0	47,5	47,0
З тапіоковим нативним крохмалем	48,0	48,0	47,0	46,5
<i>Булки з борошна пшеничного вищого сорту</i>				
Контроль (без крохмалю)	42,0	41,0	40,0	38,5
З картопляним окисненим крохмалем	41,5	41,5	41,0	40,0
З тапіоковим нативним крохмалем	42,0	42,0	41,5	40,0

Встановлена висока кореляція між в'язкістю крохмального клейстеру і показниками свіжості-черствості виробів на усіх етапах зберігання. Так, по житньому хлібу $r = 0,978$; по пшеничних сайках з модифікованим крохмалем $r = 0,960$, з тапіоковим нативним крохмалем $-0,969$.

В основі черствіння лежить дифузія молекул води в структуру і гідратація полярних груп атомів макромолекул крохмалю. Гідратовані ланцюжки молекул крохмалю з'єднуються по місцю негідратованих (неполярних) "кутових" груп, утворюючи просторову сітчасту структуру. При подальшому зближенні гідратованих ланок відбувається часткове "вилучення" води із структури.

Ретроградація лінійних молекул крохмалю здійснюється швидше, оскільки вони швидше взаємодіють з утворенням щільних кристалічних структур – при температурі 25°C через 24 год. Встановлено зменшення швидкості затвердіння

хлібних виробів з високою кристалічністю, тобто з високим вмістом амілопектину.

Таким чином, нами показано підвищення міри кристалічності (на 4 %) крохмальних зерен окисненого картопляного крохмалю порівняно з нативним (див. рис. 3). Це можна пояснити розщепленням водневих зв'язків, що стабілізують полімерні ланцюги крохмалю з наступним їх перегрупуванням (перерозподілом) в крохмальному зерні. Перегрупування полімерних ланцюгів крохмалю (в першу чергу амілози) сприяє утворенню їх щільної структури (тобто появи великої кількості кристалічних областей в ламелі). В результаті утворення більш щільної упаковки полімерних ланцюгів істотно знижується можливість дифузії молекул води в структуру ламелі, гідратація наявних у крохмалі полярних груп, що запобігає утворенню просторової сітчастої (аморфної) структури, яка сприяє ретроградації.

Висновки

Досліджувані види крохмалю характеризуються в основному вмістом середніх і дрібних гранул. Більше дрібних гранул входить до складу тапіокового нативного і пшеничного крохмалю.

Кореляція між вмістом амілози і розмірами крохмальних зерен слабка, але між вмістом амілози і мірою аморфності помітна.

В'язкість крохмального клейстеру і знижена екстинкція йодних полісахаридів вказує на деяку однотипність картопляного модифікованого і тапіокового крохмалю.

Зміна масової долі вологи і показників свіжості-черствості хлібних виробів з додаванням картопляного модифікованого і тапіокового нативного крохмалю в рецептуру характеризується високим коефіцієнтом кореляції і не залежить від розмірів крохмальних зерен в тісті.

Найсуттєвіше покращення якісних показників пшеничних і житніх хлібних виробів відбувається при додаванні картопляного модифікованого (окисненого) крохмалю.

Використання наукових розробок щодо впливу крохмалю на термін зберігання хлібних виробів дозволить підприємствам хлібопекарської галузі отримати не лише економічний ефект, але і поліпшити постачання населення високоякісним продуктом харчування. Дослідження технологічних умов отримання окисненого крохмалю та його властивостей проводяться на кафедрі технології цукру та полісахаридів Національного університету харчових технологій (Київ). Окиснений крохмаль відрізняється здатністю утворювати рідкий клейстер та структуроутворюючими властивостями. Впровадження технології даного виду модифікованого крохмалю не потребує значних капіталовкладень, а попит може бути значним при наявності інформації щодо його використання.

Література

1. Sandstedt, R.M. The function of starch in the baking of bread / R.M. Sandstedt // Baker's Dig. - Vol. 35. - N3. - 1961. - P. 36-44.
2. Козьмина, Н.П. Біохімія зерна і продуктів його переробки / Н.П. Козьмина. - М.: Колос, 1976. - 375 с.
3. Lindet, L. On the condition of starch in fresh and in stale bread // Soc. Chimique de Paris, Ser. / L. Lindet. N3. - Vol. 27. - 1902. - P. 634-639.
4. Whistler, R.L. Starch retrogradation // In Starch and its derivatives (3rd ed.), ed. by J.A. Radley / R.L. Whistler. - Vol. 1. - Chapman and Hall. - London, 1953.
5. Rotsch, A. The significance of starch for crumb formation / Brot Gebaeck. 7. 1953. - P. 122-125.
6. Рихтер, М. Обрані методи дослідження крохмалю / М. Рихтер, З. Аугустат, Ф. Ширбаум; пер. з німець. - М.: Пищ. пром-сть, 1975. - 182 с.
7. Sair, L. Water sorption by starches / L. Sair, W.R. Fetzer // Ind. Eng. Chem. 36. 1944. - P. 205-208.

8. Лисовская Д.П. Хімічний склад і товароведно-технологические властивості деяких сортів іржі / Д.П. Лисовская, що районують і перспективних. - Автореферат дис. канд. техн. наук.- М.: МТИПП, 1980. - 25 с.
9. Литвяк В. В. Дослідження будови модифікованих крохмалів методом мікроскопування / В.В. Литвяк, З.В. Ловкис, Е.В. Дитина, М. П. Купчик // Хлібопекар: науковий виробничо-практичний журнал. - №5. - 2007. - С. 24-27.
10. Лисоўская Д.П. Якасць крухмалаў некаторых сартоў жыта / Д.П. Лисоўская // Весці Акадэміі навук БССР. Сер. біял. навук. - №1. - 1987.- С. 38-40.
11. Грабовська О.В. Дослідження впливу електромагнітного поля НВЧ на процес окиснення крохмалю пероксидом водню / А.В. Уханова, О.С. Парняков, Н.І. Гордійчук // Цукор України. – 2008. – №1. – С. 34-36.