

УДК 664.2

А. Д. Шамейрденова [A. D. Shaimerdenova]

О. В. Полуботько [O. V. Polubotko]

**МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ ПШЕНИЧНОГО И КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛОВ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФАКТОРОВ ЭКСТРУЗИИ****THE MECHANISMS OF CHANGES IN WHEAT AND CORN STARCHES
UNDER THE INFLUENCE OF EXTRUSION FACTORS**

ТОО «Казахский научно-исследовательский институт переработки сельскохозяйственной продукции»,
г. Астана, Республика Казахстан, e-mail: darigash@mail.ru.

Аннотация. Широкое применение экструдированного крахмала связано с его стабилизирующими, загущающими, эмульгирующими и жиросвязывающими свойствами. Экструзионный крахмал позволяет не добавлять в пищевую продукцию большое число консервантов. При производстве экструзионного крахмала используется короткое по времени воздействие высокими температурами на исходное сырье.

Методы и результаты. Исследования показали, что в результате обработки в экструдере структура и свойства пшеничных крахмалов претерпевают значительные изменения, свидетельствующие о разрушении кристаллитов исходных нативных крахмалов. Хроматографическое определение молекулярно-массовых характеристик при экструзионной обработке крахмала показало расщепление полисахаридов крахмала на фрагменты с меньшей на порядок молекулярной массой: если молекулярная масса нативного пшеничного крахмала составляет порядка 10^7 – 10^8 , то экструзионного пшеничного крахмала – 10^6 – 10^7 . При этом важное значение имеют параметры экструзии, для исследования которых проведен факторный эксперимент, позволивший получить уравнение регрессии, которое описывает взаимосвязь молекулярной массы экструзионного крахмала и режимов его получения.

Заключение. Изучены, в зависимости от параметров экструзии, технологические свойства, полученных модифицированных крахмалов, такие, как вязкость, набухаемость, растворимость, обуславливающие получение продукта с заданными характеристиками, и сравнительный анализ морфологической структуры нативного и экструзионного пшеничного и кукурузного крахмалов.

Ключевые слова: пшеница, кукуруза, нативный крахмал, модифицированный крахмал, параметры экструзии.

Abstract. The widespread use of extruded starch is associated with its stabilizing, thickening, emulsifying and fat-binding properties. Extrusion starch allows not to add a large number of preservatives to food products. In the production of extrusion starch, a short exposure to high temperatures on the feedstock is used.

Methods and results. Studies have shown that, as a result of processing in an extruder, the structure and properties of wheat starches undergo significant changes testifying to the destruction of the crystallites of the original native starches. Chromatographic determination of molecular mass characteristics in extrusion processing of starch showed splitting of polysaccharides of starch into fragments with a smaller by an order of magnitude molecular weight: if the molecular weight of native wheat starch is about 10^7 – 10^8 , then extrusion of wheat starch - 10^6 – 10^7 . At the same time, the parameters of extrusion are important, for the study of which a factorial experiment was carried out, which made it possible to obtain a regression equation that describes the relationship between the molecular weight of extrusion starch and the modes of its production.

Conclusion. Further studied, depending on the parameters of extrusion, the technological properties of the obtained starch, such as viscosity, swelling, solubility, resulting in a product with desired characteristics, and a comparative analysis of the morphological structure of native and extrusion wheat and corn starch.

Key words: wheat, corn, native starch, modified starch, extrusion parameters.

Введение. Рациональное использование зерна мягкой пшеницы является важной проблемой агропромышленного комплекса Казахстана, одним из путей решения которой является создание высокотехнологичного производства продуктов глубокой переработки, такого, как производство модифицированных крахмалов.

В настоящее время в мире большое внимание уделяется вопросам развития крахмалопаточной отрасли [1], разработке эффективных способов получения крахмалов [2, 3], возможности широкого их применения [4], созданию современных методов исследования крахмалов [5, 6], а также изучению свойств крахмала и крахмалосо-держающего сырья [7-24].

Высокий темп инноваций, наблюдаемый в последнее время в крахмалопаточной отрасли связан с разработкой различных технологий модификации нативного крахмала, т.е. целенаправленного физико-химического воздействия, позволяющего управлять его свойствами и получать модифицированные крахмалы с заданными свойствами, что крайне важно для пищевой и других отраслей промышленности.

Модифицированные крахмалы – крахмалы с измененными (улучшенными) физико-химическими свойствами под влиянием физического, химического, биологического или смешанного фактора.

Модифицированные крахмалы производят крупнейшие фирмы и концерны: AVEBE, Lyskeby (Швеция), КМС (Дания), Roquette (Франция), Akzo Nobel и Avebe (Нидерланды), международная фирма Raisio Chemical, National Starch, Grain Processing Corp. (США), INQUIL® (Бразилия), Хенкель (ФРГ) и менее крупные, такие как Aloja Starkelsen (Латвия), Rolnas (Польша) и др. Ассортимент выпускаемых этими фирмами производных крахмала довольно обширен. В России, Украине и Беларуси модифицированные крахмалы производят такие предприятия, как ЗАО «Полицелл», ООО «АмилоТек», ОАО «Чаплыгинский крахмальный завод», ОАО «Кремнянский крахмальный завод», ОАО «Новая Друть».

Наиболее востребованными для казахстанского рынка, а также экспортоориентированными являются набухающие расщепленные и замещенные крахмалы. Технология получения одного из видов модифицированного крахмала – экструзионного, характеризующегося набуханием в холодной воде, отличается высокой производительностью и низким энергопотреблением.

Высокая эффективность процессов экструзии послужила основанием для бурного развития технологий и расширения ассортимента экструзионных продуктов, в том числе и крахмалов. Экструдированный крахмал обладает стабилизирующими, загущающими, эмульгирующими и другими способностями.

Материалы и методы. Объекты исследования: нативные крахмалы пшеничный и кукурузный; экструзионный пшеничный и кукурузный крахмалы. Для исследований был использован крахмал, соответствующий ГОСТ Р 51074-2003.

Для получения физически модифицированных экструзионных пшеничного и кукурузного крахмалов использовался двухшнековый экструдер РЗ-КЭД-88.

Органолептические показатели (внешний вид, цвет и запах) определялись по ГОСТ 7698 «Крахмал. Правила приемки и метод анализа».

Морфологическая структура крахмалов оценена на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420 (Germany). Металлизация препаратов осуществлялась золотом в вакуумной установке ЕМТЕСН К 550Х.

Гранулометрический анализ нативных крахмалов проводился путем измерения размеров крахмальных гранул на микрофотографиях, полученных при электронной микроскопии, и последующей обработки результатов измерений общепринятыми статистическими методами.

Фазовая структура исследована методом рентгенографии.

Апробированы различные методики подготовки образцов крахмала для съемки рентгенодифрактограмм: затирка порошка в кювету-держатель и холодное прессование.

Образцы крахмалов для записи рентгенодифрактограмм готовились в виде монолитных таблеток плоскоцилиндрической формы с гладкой поверхностью. Для получения прочной таблетки с бездефектной поверхностью контролировалось давление пресса, которое должно быть не менее 100 кг/см². Продолжительность воздействия пресса – от 15 до 30 мин, в зависимости от типа – морфологии крахмалов.

Дифракционные кривые записывались на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena, Germany) с использованием медного (CuK_α) излучения, фильтрованного никелем. Все кривые снимались в абсолютно идентичных условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования. Шаговый режим сканирования, в отличие от непрерывного, обеспечивает высокую информативность и точность метода рентгенофазового анализа: возможность прецизионного определения положения дифракционных рефлексов.

Степень кристалличности (СК) рассчитывалась по отношению интенсивностей (1):

$$СК = I_k/I_o \quad (1)$$

где I_k – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях, отн. ед.;

I_o – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей, отн. ед.

Для оценки влияния экструзионной обработки на молекулярно-массовые характеристики крахмала определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения (ММР) экструзионных крахмалов проводилось методом высокоэффективной эксклюзионной хроматографии: хроматограф Agilent 1200, колонка Nucleogel

GFC 1000-8, детектор-рефрактометр, объем пробы 50 мкл, концентрация полимера 1,0 г/л. Элюирование проводилось раствором (0,1 М раствор NaNO_3 на фоне 0,02% NaN_3) при 25°C со скоростью элюента 0,5 мл/минуту. Для калибровки колонки использовались декстраны с молекулярными массами 5, 12, 25, 50, 80, 150, 250, 450, 650, 900 · 10⁶ («Sigma», США). Расчеты проводились при помощи программного обеспечения Agilent Chem Station.

Динамическая вязкость 5%-ных крахмальных дисперсий определялась на ротационном вискозиметре «Rheotest 2» при помощи цилиндрических измерительных устройств по Сирле (*Searle*). Клейстер помещался в кольцевую щель между двумя коаксиальными цилиндрами. Наружный (неподвижный) цилиндр находился в емкости, подключенной к жидкостному циркуляционному термостату. Внутренний (вращающийся) цилиндр соединялся через измерительный вал с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой являлось мерой для вращающего момента, действовавшего на внутренний цилиндр. Напряжение сдвига τ прямо пропорционально вращающему моменту пружины, а динамическая вязкость определялась по формуле (2):

$$\eta = \tau / D_r, \quad (2)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с;

τ – напряжение сдвига, Па;

D_r – скорость сдвига, с⁻¹.

Измерения проводились в интервале градиентов скорости сдвига от 1 с⁻¹ до 1312 с⁻¹ при 20 С. Использовались измерительные ячейки S/S2 и N/N. Отклонение температуры в процессе измерения не превышало 0,1 С.

Растворимость определялась методом, описанным М. Рихтер, З. Аугустат, Ф. Ширбаум, 1975. Для определения растворимости в химическом стакане суспендировалось примерно 20 г (с точностью до 1 мг) воздушно-сухого крахмала (в случае экструзионных образцов навеска уменьшалась до 5 г) в 200 мл дистиллированной воды и в течение 30 минут суспензия размешивалась. Затем фильтрованием отделялась вода; после отключения вакуума крахмал разводился в 100 мл дистиллированной воды, подключался вакуум и добавлялись следующие 100 мл воды. Операция повторялась трижды, расходуя по 100 мл воды на 20 г крахмала. Затем фильтрат концентрировался в вакууме на роторном испарителе до объема 80 мл и в мерной колбе объем доводился дистиллированной водой до 100 мл. Для определения содержания растворимых в холодной воде компонентов аликвотные части (20 мл) отбирались пипеткой во взвешенные и предварительно высушенные при 150°C бюксы и выпаривались в сушильном шкафу при 105 С досуха и до постоянной массы. Растворимость S (в % сухой массы) в холодной воде рассчитывалась по формуле (3):

$$S = \frac{(G_2 - G_1) \cdot 5 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot (100 - w)} \quad (3)$$

где G_1 – масса пустой бюксы, г;

G_2 – масса бюксы с сухим остатком, г;

m – масса навески воздушно-сухого образца, г;

w – влажность образца, %.

Гравиметрический анализ проведен на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG.

Квантовохимические расчеты производились на кластерном суперкомпьютере СКИФ-ОИПИ, установленном в Объединенном институте проблем информатики НАН Беларуси. Для вычислений использовалась программа GAMESS 2012 r1. Потоки на каждом процессорном ядре кластера запускались средствами *mpirich* 1.4.1p1 для расчетов *ab initio*. На каждом узле кластера были установлены 2 четырехядерных процессора Xeon E5472 и 8 Гб оперативной памяти. Взаимодействие потоков осуществлялось по сети Infiniband QDR. В качестве оператора очереди заданий использовалась программа PBS Torque. Узлы находились под управлением Fedora Linux с версией ядра 2.6.32, менеджмент потоков MPI осуществлялся с помощью Hydra.

Результаты экспериментальных исследований представлены среднearифметическими значениями, определенными из трех параллельных опытов при трехкратном повторении измерений. Математическая обработка измерений проводилась с использованием стандартных компьютерных программ, планирование эксперимента осуществлялось согласно с помощью программы Statgraphics Plus for Windows.

Результаты и обсуждение. В результате обработки в экструдере, в зависимости от условий экструзии, структура и свойства зерновых крахмалов претерпевают значительные изменения. На рисунке 1 (А) приведены дифрактограммы экструдированных при 140°C пшеничного (1) и кукурузного (2) крахмалов. Дискретные макси-

мумы, характерные для рентгенограммы нативного образца, на дифракционных кривых отсутствуют, что свидетельствует о разрушении кристаллитов исходных нативных крахмалов в процессе экструзии. Рентгенограммы экструдированных крахмалов разного происхождения принципиально не отличаются. На рисунке 2 (Б) приведены дифрактограммы экструдированных при 160°C и 200°C пшеничных крахмалов. Здесь же с целью сопоставления представлена рентгенограмма крахмала, подвергнутого экструзии при 140°C. Все кривые записаны в абсолютно одинаковых условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования.

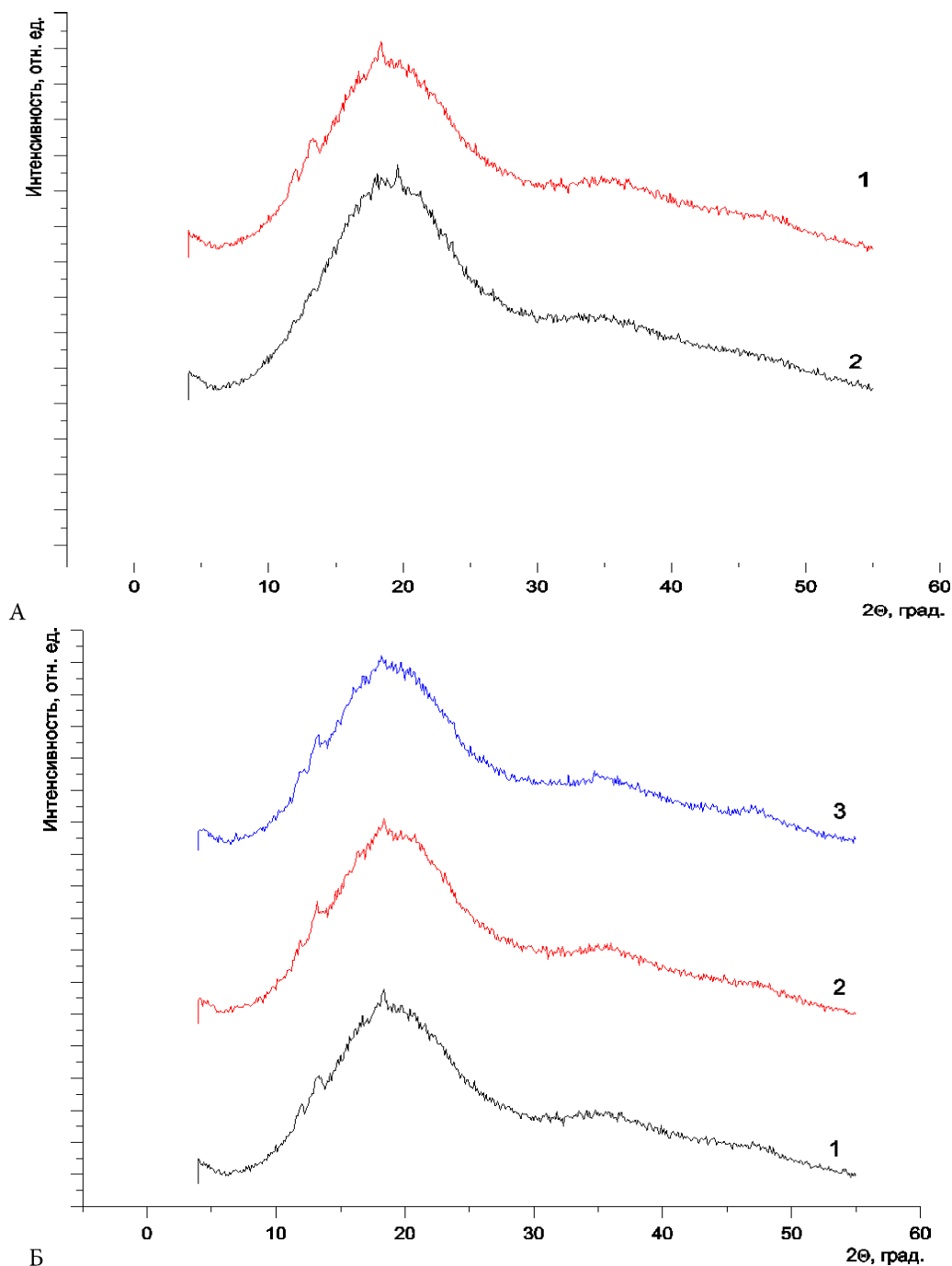


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы крахмалов: (А) - 1 - экструдированный при 140°C пшеничный; 2 - экструдированный при 140°C кукурузный; (Б) - экструдированный пшеничный крахмал: 1 - при 140°C, 2 - при 160°C, 3 - при 200°C

Все три рентгенограммы являются размытыми и соответствуют аморфным материалам. Дифракционные кривые образцов пшеничного крахмала, экструдированных при разных температурах, практически идентичны. Следовательно, в результате экструзии при 140°C произошла декристаллизация нативной структуры пшеничного

крахмала, и подъем температуры до уровня 160°C и выше - 200°C, – не сказывается на фазовом состоянии крахмального композита. Степень аморфизации, достигнутая при 140°C, с дальнейшим повышением температуры экструзии пшеничного крахмала остается фактически неизменной.

Для анализа изменений, происходящих в молекулах крахмала при экструзионной обработке, было проведено хроматографическое определение молекулярно-массовых характеристик экструзионных крахмалов: получены кривые молекулярно-массового распределения, а также среднемассовые молекулярные массы крахмалов при разных режимах экструзии. На рис. 2 приведены кривые молекулярно-массового распределения образца пшеничного крахмала, экструдированного в следующем режиме: температура экструзии 140°C, частота вращения шнеков экструдера 1,17 с⁻¹.



Рис. 2. Кривые ММР экструзионного пшеничного крахмала (температура экструзии 140°C, частота вращения шнеков 1,17 с⁻¹)

Из рис. 2 видно, что при экструзионной обработке крахмала происходит расщепление полисахаридов крахмала на фрагменты с меньшей на порядок молекулярной массой: молекулярные массы нативных крахмалов составляют порядка 10⁷–10⁸, а средняя молекулярная масса экструзионного пшеничного крахмала – 10⁶–10⁷. Из представленных кривых видно: кривые молекулярно-массового распределения сохраняют бимодальный характер, что говорит о наличии двух фракций полимеров.

С целью изучения влияния параметров экструзионной обработки на молекулярную массу пшеничного крахмала проведен факторный эксперимент.

Анализ литературных источников показал, что особый интерес представляет изучение системных параметров процесса экструзии (давления, деформации сдвига, реологии материала и др.) и их влияние на свойства продукта. Однако, из-за сложности контроля и регулирования системных параметров их использование в качестве управляющих факторов технологического процесса затруднено, так как они являются функциями нескольких входящих параметров процесса и связаны между собой.

С точки зрения возможности регулирования технологического процесса особый интерес представляют частота вращения рабочих шнеков и температура процесса. Данные параметры являются независимыми, могут быть изменены в широком диапазоне без усложнения конструкции оборудования и технологического процесса.

На основании вышеизложенного, в качестве факторов эксперимента были выбраны температура экструзии и частота вращения рабочих шнеков экструдера.

Для построения эмпирических математических моделей, в качестве выходного параметра выбрана среднемассовая молекулярная масса образцов экструзионных крахмалов.

Условия функционирования выбранных факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Условия функционирования экспериментальных факторов

Единица измерения	Температура (<i>t</i>), °C	Частота вращения шнеков (<i>n</i>), с ⁻¹
Основной уровень (0)	160	1,33
Интервал варьирования	20	0,17
Нижний уровень (-1)	140	1,17
Верхний уровень (+1)	180	1,50

Матрица планирования двухфакторного эксперимента по оценке влияния режимов экструзионной обработки на среднюю молекулярную массу пшеничного крахмала и его результаты представлены в табл. 2. Повторность опытов – трехкратная.

Уравнение регрессии в общем виде для представленной матрицы будет иметь вид (4):

$$Y = A + B \cdot t + C \cdot n + E \cdot t \cdot n + F \cdot t^2 + G \cdot n^2, \tag{4}$$

где Y – выходной параметр: молекулярная масса экструзионного крахмала, Mw ;

t – температура экструзии, °C;

n – частота вращения рабочих шнеков экструдера, c^{-1} ;

A, B, C, E, F, G – коэффициенты в уравнении регрессии.

Таблица 2

Матрица планирования двухфакторного эксперимента и его результаты

Номер опыта	Исследуемые факторы				Средняя молекулярная масса пшеничного крахмала (Mw), $\times 10^6$
	t		n		
	кодиро-ванные значения	темпе-ратура, °C	кодиро-ванные значения	частота вращения шнека, c^{-1}	
1	-1	140	-1	1,17	2,1612
2	0	160	-1	1,17	1,8369
3	+1	180	-1	1,17	1,5194
4	-1	140	0	1,33	1,8294
5	0	160	0	1,33	1,4780
6	+1	180	0	1,33	1,4253
7	-1	140	+1	1,50	1,5041
8	0	160	+1	1,50	1,3957
9	+1	180	+1	1,50	1,2947

По результатам проведенных экспериментов для пшеничного крахмала выведено уравнение регрессии, которое описывает взаимосвязь молекулярной массы экструзионного крахмала и режимов его получения, и является эмпирической математической моделью процесса деструкции крахмальных молекул при экструзии (5):

$$Mw = 18,03 \cdot 10^6 - 95918,10 \cdot t - 10,61 \cdot 10^6 \cdot n + 130,36 \cdot t^2 + 32765,20 \cdot t \cdot n + 1,51 \cdot 10^6 \cdot n^2 \dots \tag{5}$$

Для сравнения эффектов влияния экспериментальных факторов на функцию отклика, а также оценки значимости полученных коэффициентов уравнения регрессии на рис. 3 представлена карта Парето.

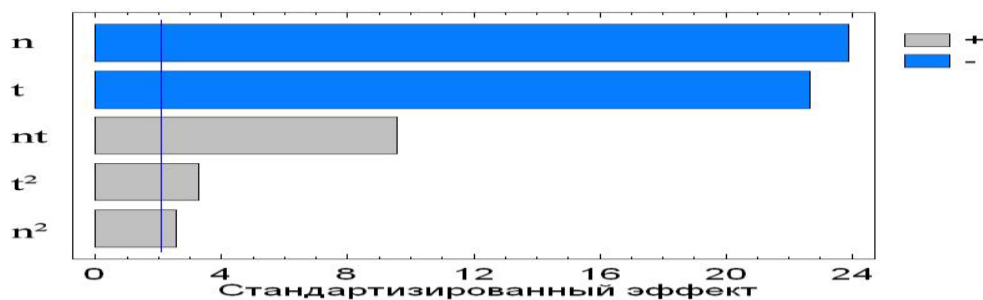


Рис. 3. Стандартизированная карта Парето для средней молекулярной массы экструзионного пшеничного крахмалов

Оценки эффектов на диаграмме расположены по абсолютной величине значений (от наибольших к наименьшим), показано также направление действия фактора. Если столбец стандартизированного эффекта фактора пересекает вертикальную черту, то влияние фактора на функцию отклика статистически значимо ($P < 0,05$).

Из представленной на рис. 3 карты Парето видно, что исследуемые факторы действуют на величину средней молекулярной массы однонаправлено: повышение температуры процесса и частоты вращения рабочих шнеков экструдера приводит к усилению деструкции крахмальных полимеров и уменьшению их средней молекулярной массы. Причем оба фактора экструзионного процесса оказывают практически равное влияние на глубину деструкции пшеничного крахмала.

Представленная диаграмма также подтверждает значимость всех коэффициентов уравнений регрессии. В результате анализа также установлен коэффициент детерминации ($R^2=0,86$), который подтверждают адекватность полученной математической модели. Поверхность отклика, графически отражающая зависимость молекулярной массы пшеничного крахмала от температуры экструзии и частоты вращения рабочих шнеков экструдера, представлена на рис. 4. Данные поверхности позволяют выбрать диапазоны варьирования технологических факторов, которые обуславливают получение крахмала с определенной средней молекулярной массой, т.е. с известной степенью деструкции, что в свою очередь даст возможность регулирования технологических свойств конечного продукта.

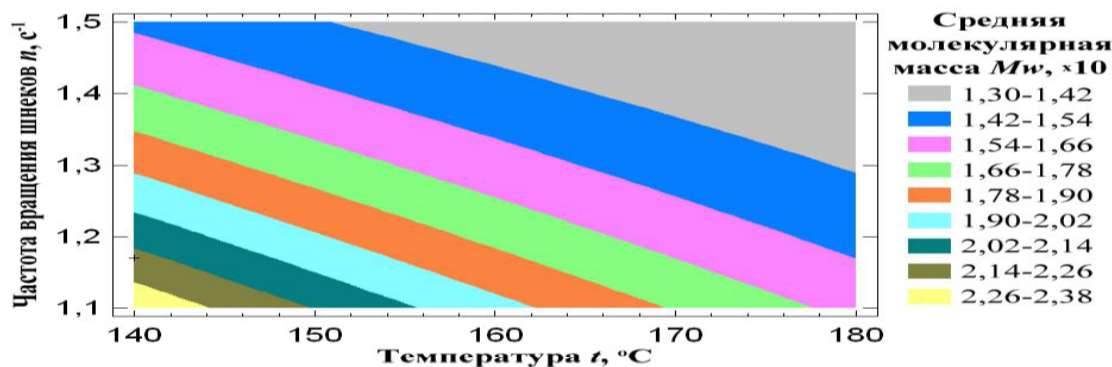


Рис. 4. Поверхности отклика для средней молекулярной массы экструзионного пшеничного крахмала

Полученная поверхность позволяют корректировать работу экструдера в случаях самопроизвольного отклонения температурного режима процесса от заданного: регулируя частоту вращения шнеков в соответствии с полученными данными можно избежать изменения степени деструкции крахмала.

Особое место при изучении модифицированных крахмалов занимают исследования их технологических свойств, в частности, таких как вязкость, набухаемость, растворимость, т.к. на изменение именно этих свойств, как правило, направлено модифицирующее воздействие, обуславливающее получение продукта с заданными характеристиками.

Данные свойства определяются морфологическими и структурными превращениями в крахмале при экструзионной обработке. Важнейшими свойствами экструзионных крахмалов являются способность образовывать клейстеры, набухать и растворяться в холодной воде, что достигается разрушением их надмолекулярной структуры в процессе экструзии.

Значения показателей вязкости клейстеров, растворимости и набухаемости экструзионных крахмалов, главным образом, зависят от молекулярной массы крахмальных полимеров.

На рис. 5 представлена зависимость вязкости 5% крахмального клейстера экструзионного пшеничного крахмала от средней молекулярной массы.

Как видно из представленных данных, экструзионный пшеничный крахмал образует клейстеры с относительно низкой вязкостью. Вязкость клейстера крахмалов колеблется в диапазоне от 0,009 Па·с до 0,015 Па·с.

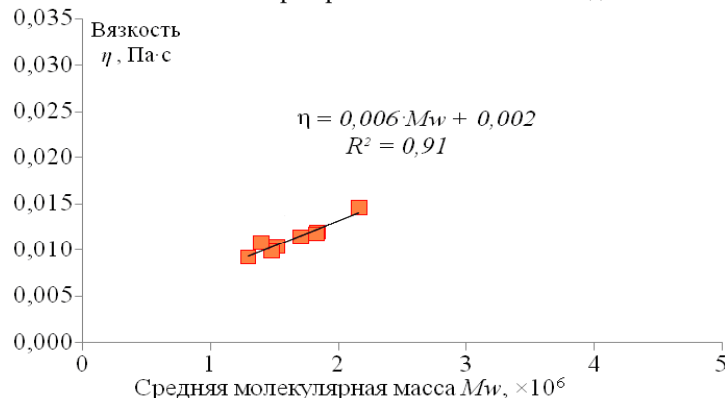


Рис. 5. Зависимость вязкости клейстера экструзионного пшеничного крахмала от средней молекулярной массы

Между средней молекулярной массой и вязкостью 5% клейстера пшеничного крахмала установлена прямая линейная связь. Снижение молекулярной массы полимеров крахмала под действием температурного и механического факторов процесса экструзии приводит к закономерному снижению вязкости крахмального клейстера.

Выражая из уравнений регрессии, представленных на рис. 7, величину средней молекулярной массы с учетом ее размерности получены уравнения, которые позволяют определить точное значение молекулярной массы для любой заданной вязкости из указанных диапазонов (6):

$$M_w = \frac{\eta - 0,002}{0,006} \times 10^6 \quad (6)$$

где M_w – молекулярная масса;

η – вязкость, Па с

Таким образом, при необходимости получения крахмала с наибольшей вязкостью клейстеров в пределах приведенных диапазонов используемых параметров, его средняя молекулярная масса должна быть наибольшей, т.е. подбор режимов экструзии должен обеспечивать наименьшую деструкцию крахмальных полисахаридов, а для получения наименьшей вязкости напротив деструкция должна быть наибольшей. В случае необходимости получения экструзионных крахмалов с промежуточным значением вязкости клейстеров степень их деструкции можно определить, используя уравнение (3).

Набухаемость экструзионных крахмалов характеризует их водопоглотительную способность. На способность к гидратации существенное влияние оказывает разрушение молекулярных структур крахмала при экструзии.

Результаты исследования набухаемости экструзионного пшеничного крахмала и его взаимосвязи со средней молекулярной массой представлены на рис. 6.

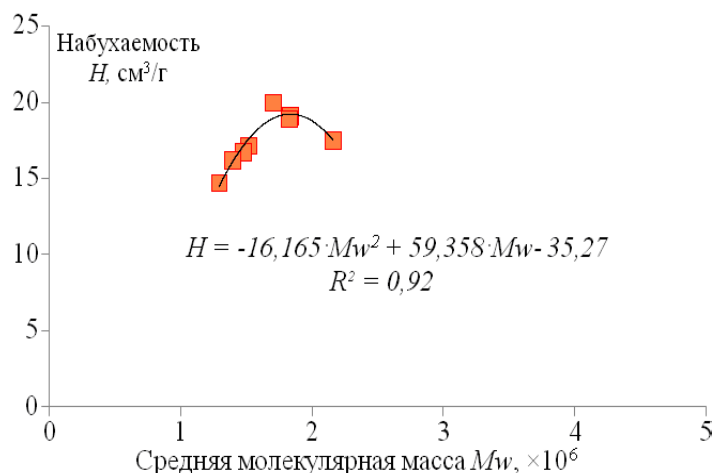


Рис. 6. Зависимости набухаемости экструзионного пшеничного крахмала от средней молекулярной массы

Установлено, что зависимость набухаемости экструзионного пшеничного крахмала от его средней молекулярной массы носит нелинейный характер. Это позволяет предположить, что на набухающую способность экструзионного крахмала влияет не только степень деструкции крахмальных полимеров, но и возможные межмолекулярные взаимодействия, приводящие к разрушению или образованию валентных связей, а также полидисперсность экструзионного образца.

Набухаемость экструзионного крахмала в зависимости от молекулярной массы изменяется в диапазоне 14,7–19,9 $\text{см}^3/\text{г}$.

Зависимость набухаемости от молекулярной массы носит квадратичный характер и имеет максимум, который определен исходя из уравнений, описывающих эту зависимость (рис.6).

В результате оптимизации функций взаимосвязи набухаемости и молекулярной массы установлено, что для экструзионного крахмала максимум набухаемости составляет 19,2 $\text{см}^3/\text{г}$ при средней молекулярной массе $1,236 \cdot 10^6$.

Результаты исследования растворимости экструзионного пшеничного крахмала в холодной воде представлены на рис. 7.

Выражая из уравнений регрессии, представленных на рис. 7, величину средней молекулярной массы с учетом ее размерности получено уравнение, которого позволяет определить точное значение молекулярной массы для любой заданной растворимости из указанных диапазонов (7):

$$M_w = \frac{97,81 - S}{3,81} \times 10^6 \quad (7)$$

Из представленных данных видно, что образец экструзионного пшеничного крахмала хорошо растворяется в холодной воде и имеет растворимость более 90%.

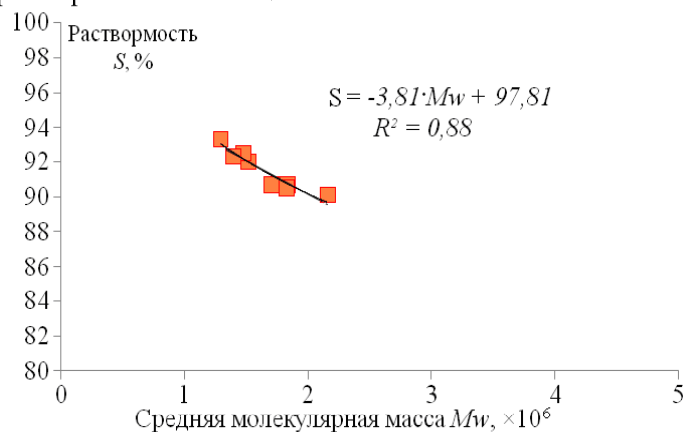


Рис. 7. Зависимость растворимости экструзионного пшеничного крахмала от средней молекулярной массы

Снижение средней молекулярной массы полимеров вследствие увеличения температурного и механического воздействий приводит к увеличению растворимости экструзионного пшеничного крахмала.

Различная степень влажности сырья требует использование соответствующих условий сушки. В связи с этим была разработана технология получения экструзионных пшеничных и кукурузных крахмалов холодного набухания (рис. 8).



Рис. 8. Экструдированные пшеничный крахмал (1), кукурузный крахмал (2) выработанный при диаметре матрицы 20 мм (одно отверстие) и разной степени увлажнения (ООО «Соя-продукт»)

Экспериментальные образцы пшеничного экструзионного крахмала, получены на двухшнековом экструдере при температуре 140°C и диаметре фильеры 20 мм (одно отверстие) при разных расстояниях между шнеком и фильерой и расходе воды.

Немаловажным фактором при определении рациональных режимов экструзионной обработки крахмала является энергоэффективность процесса. При выборе режима экструзии необходимо обязательно учитывать потребление электроэнергии. Выбирая режим экструзионной обработки необходимо стремиться к минимизации количества потребляемой электроэнергии необходимой для получения продукта требуемого качества.

Результаты анализа влияния режимов обработки крахмала на удельное энергопотребление экструзионной установки представлены на рис. 9.

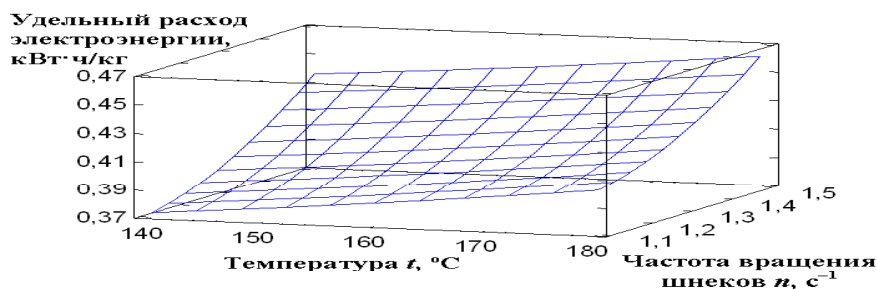


Рис. 9. Зависимости удельного расхода электроэнергии от температуры и частоты вращения шнеков экструдера

Из представленных на рис. 9 полученных экспериментально поверхностей отлика видно, что наибольшее влияние на рост энергопотребления экструдера оказывает увеличение частоты вращения шнеков экструдера, в то время как повышение температуры влияет на данный показатель в меньшей степени.

Таким образом, при выборе рационального режима экструзии, с точки зрения снижения расхода электроэнергии, необходимо учитывать тот факт, что управлять свойствами продукта необходимо при помощи регулирования температуры. Повышение частоты вращения шнеков экструдера целесообразно только в том случае, когда заданные свойства готового продукта не достижимы изменением температуры.

Проведены исследования по изучению морфологической структуры полученных экструзионных крахмалов.

При исследовании морфологической структуры крахмалов установлено, что образцы экструзионных пшеничного и кукурузного крахмалов, полученных при изученных технологических режимах, имеют сходную морфологию.

Результаты анализа морфологической структуры нативного и экструзионного пшеничного и кукурузного крахмалов представлены сканирующими электронными микрофотографиями на рис. 10, 11.

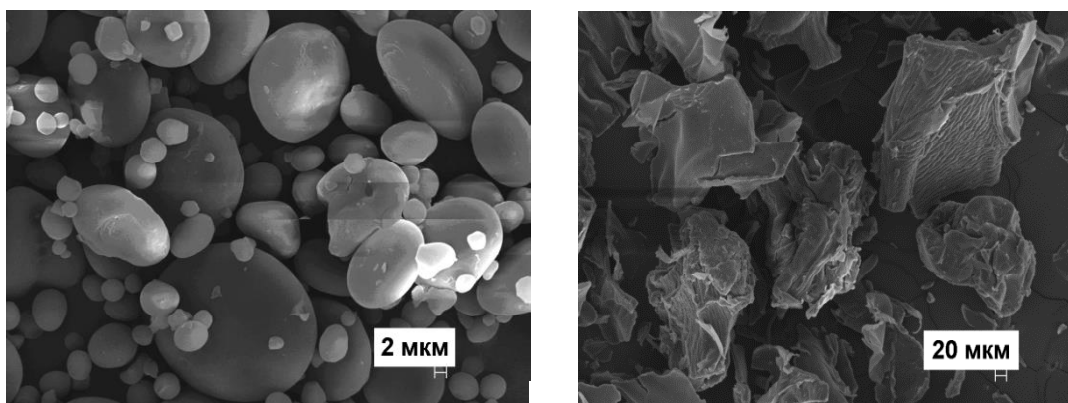


Рис. 10. Сравнительный анализ морфологической структуры нативного и экструзионного пшеничного крахмалов

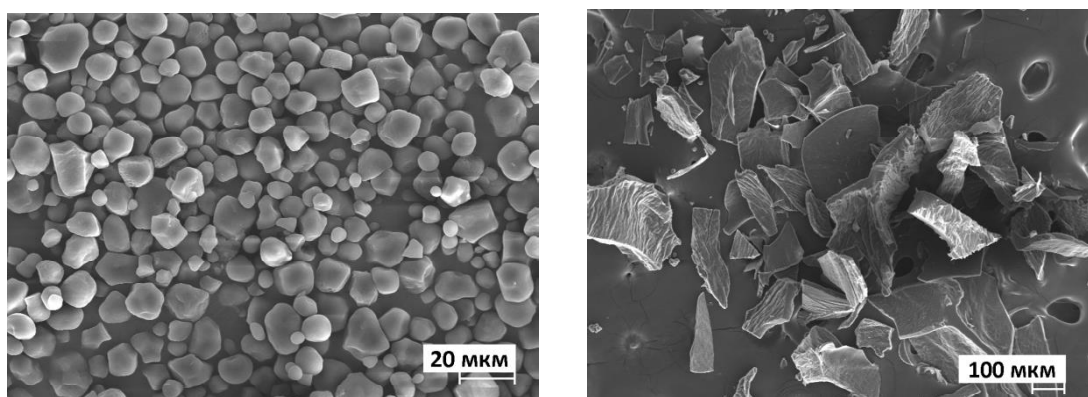


Рис. 11. Сравнительный анализ морфологической структуры нативного и экструзионного кукурузного крахмалов

На микрофотографиях (рис. 10, 11) экструдированных образцов пшеничного и кукурузного крахмалов хорошо видна поверхность металлической подложки и совокупность частиц экструдированного кукурузного крахмала. Как следует из сравнения нативных и экструзионных крахмалов, при экструзии исходные крахмальные зерна разрушаются. Экструдированные образцы состоят из морфологически неопределенных частиц (рис. 12, 13).

Микрофотографии (рис. 10, 11) демонстрируют неоднородность морфологической структуры экструдированных образцов: в рамках одного образца частицы существенно отличаются друг от друга и по форме, и по размерам. Сопоставление нативных и экструзионных крахмалов свидетельствует о том, что частицы экструдированных образцов намного крупнее зерен нативного крахмала, структура экструдированных крахмалов рыхлая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трегубов Н. Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н. Н. Трегубов, Е. Я. Жарова, А. И. Жушман, Е. К. Сидорова. М.: Легкая и пищ. пром-сть, 1981. 421 с.
2. Андреев Н. Р. Системная оценка производства крахмалсодержащего сырья и извлечения крахмала / Н. Р. Андреев // Хранение и переработка сельхозсырья. 2005. № 2. С. 17–18.
3. Sira Elevina Eduvigis Perez. A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum / Sira Elevina Eduvigis Perez, Amaiz Mary Lares // J. Food Eng. 2004. Vol. 64. №4. С. 515–519.
4. Doreau Albert. Tapping into tapioca / Doreau Albert // Eur. Dairy Mag. 2005. Vol. 15. № 4. С. 44–45.
5. Use of converted low-viscosity, high solids starch in foods: пат. 6,896,915 В2. США, МПК7 А 23 L 1/05 / Shi Yong-Cheng, Chiu Chung-Wai, Huang David P., Janik Danuta; Nat. Starch and Chemical Investment Holding Corp. № 10/008802; заявл. 13.11.2001; опубл. 24.05.2005 // Открытия. Изобрет. 2005.
6. Zhang Нии, Xia Yong-Jun. (Zhang jiangang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhang jiangang, Jiangsu 215633, P R. China) // Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab. 2005. Vol. 22. № 3. С. 559–563.
7. Dubat Arnaud. Importance de Cendommagement de l'amidon et evolution des methodes de mesure / Dubat Arnaud // Ind. cereal. 2004. № 137. С. 2–8.
8. The effect of harvest dates on the starch properties of various potato cultivars / Noda Takahiro [et al.] // Food Chem. 2004. Vol. 86. № 1. С. 119–125.
9. Funami Takahiro. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch / Funami Takahiro, Kataoka Yohei, Omoto Toshio, Goto Yasunori, Asai Iwao, Nishinari Katsuyoshi // Food Hydrocolloids. 2005. Vol. 19. № 1. С. 1–13.
10. Mukprasirt Amornrat. Physico-chemical properties of flour and starch from jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* L.) compared with modified starches / Mukprasirt Amornrat, Sajjaanantakul Kamontip // Int. J. Food Sci. and Technol. 2004. Vol. 39. № 3. С. 271–276.
11. Szymonska Joanna. Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch / Szymonska Joanna, Wodnicka Krystyna // Food Hydrocolloids. 2005. Vol. 19. № 4. С. 753–760.
12. Hirashima Madoka. Effects of adding acids before and after gelatinization on the viscoelasticity of cornstarch pastes / Hirashima Madoka, Takahashi Rheo, Nishinari Katsuyoshi // Food Hydrocolloids. 2005. Vol. 19. № 5. С. 909–914.
13. Singh Narpinder. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars / Singh Narpinder, Sandhu Kawaljit Singh, Kaur Maninder // J. Food Eng. 2004. Vol. 63. – № 4. С. 441–449.
14. Singh N. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch / N. Singh, D. Chawla, J. Singh // Food Chem. 2004. Vol. 86. № 4. С. 601–608.
15. Chang Y. H. Dynamic rheology of corn starch–sugar composites / Y.H. Chang, S.T. Lim, B. Yoo // Food Eng. – 2004. Vol. 64. № 4. С. 521–527.
16. Qiu Li-ping, Wen Qi-biao (College of Food and Biological Engineering, South China Univ of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China) // Huanan ligong daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. S. China Univ. Technol. Natur. Sci. Ed. 2004. Vol. 32. № 6. С. 55–58.
17. Charles A. L. Physical investigations of surface membrane-water relationship of intact and gelatinized wheat-starch systems / A. L. Charles, H.-M. Kao, T.-C. Huang // Carbohydr. Res. 2003. Vol. 338. № 22. С. 2403–2408.
18. Lu Ting-Jang. Properties of starches from cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium* L.) tubers planted in different seasons / Lu Ting-Jang, Chen Jia-Ci, Lin Chia-Long, Chang Yung-Ho // Food Chem. 2005. Vol. 91. № 1. С. 69–77.
19. Kaur M. Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.) / M. Kaur, N. Singh, Sandhu K. Singh, Guraya H. Singh // Food Chem. 2004. Vol. 85. № 1. С. 131–140.
20. Hagenimana A. Study on thermal and theological properties of native rice starches and their corresponding mixtures / A. Hagenimana, P. Pu, X. Ding // Food Res. Int. 2005. Vol. 38. № 3. С. 257–266.
21. Ding Wen-ping, Wang Yue-hui (Food Department, Wuhan Polytechnic Institute, Wuhan 430023, China) // Zhengzhou gongcheng xueyuan xuebao=J. Zhengzhou Inst. Technol. 2004. Vol. 25. № 3. С. 16–19.

22. Лосев Н. В. Деградация гидрогелей крахмала при ультразвуковых и гидроакустических воздействиях // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах: материалы 9 Междунар. конф. Плес, 28 июня – 2 июля, 2004 / Н. В. Лосев, А. А. Юсова, И. М. Липатова. Плес: Изд-во Ин-та химии растворов РАН, 2004. С. 390–391.
23. Temsiripong Theeranan. Influence of xyloglucan on gelatinization and retrogradation of tapioca starch / Temsiripong Theeranan, Pongsawatmanit Rungnaphar, Ikeda Shinya, Nishinari Katusyuoshi // *Food Hydrocolloids*. – 2005. Vol. 19. № 6. С. 1054–1063.
24. Жушман А. И. Модифицированные крахмалы. М.: Пищепромиздат, 2007. 236 с.

REFERENCES

1. Tregubov N. N. Tekhnologiya krakhmala i krakhmaloproduktov / N. N. Tregubov, E. Ya. Zharova, A. I. Zhushman, E. K. Sidorova. М.: Legkaya i pishch. prom-st', 1981. 421 s.
2. Andreev N. R. Sistemnaya otsenka proizvodstva krakhmalsoderzhashego syr'ya i izvlecheniya krakhmala / N. R. Andreev // *Khranenie i pererabotka sel'khoz syr'ya*. 2005. № 2. S. 17–18.
3. Sira Elevina Eduviges Perez. A laboratory scale method for isolation of starch from pigmented sorghum / Sira Elevina Eduviges Perez, Amaiz Mary Lares // *J. Food Eng.* 2004. Vol. 64. №4. S. 515–519.
4. Doreau Albert. Tapping into tapioca / Doreau Albert // *Eir. Dairy Mag.* 2005. Vol. 15. № 4. S. 44–45.
5. Use of converted low-viscosity, high solids starch in foods: pat. 6,896,915 B2. SSHA, MPK7 A 23 L 1/05 / Shi Yong-Cheng, Chiu Chung-Wai, Huang David P., Janik Danuta; Nat. Starch and Chemical Investment Holding Corp. № 10/008802; заявл. 13.11.2001; опubl. 24.05.2005 // *Otkrytiya. Izobret.* 2005.
6. Zhang Nii, KHia Yong-Jun. (Zhang jiagang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhang jiagang, Jiangsu 215633, P R. China) // *Guangpu shiyanshi=Chin. J. Spectrosc. Lab.* 2005. Vol. 22. № 3. S. 559–563.
7. Dubat Arnaud. Importance de Cendommagement de l'amidon et evolution des methodes de mesure / Dubat Arnaud // *Ind. cereal.* 2004. № 137. S. 2–8.
8. The effect of harvest dates on the starch properties of various potato cultivars / Noda Takahiro [et al.] // *Food Chem.* 2004. Vol. 86. № 1. S. 119–125.
9. Funami Takahiro. Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch / Funami Takahiro, Kataoka Yohei, Omoto Toshio, Goto Yasunori, Asai Iwao, Nishinari Katsuyoshi // *Food Hydrocolloids*. 2005. Vol. 19. № 1. С. 1–13.
10. Mukprasirt Amornrat. Physico-chemical properties of flour and starch from jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus* L.) compared with modified starches / Mukprasirt Amornrat, Sajjaanantakul Kamontip // *Int. J. Food Sci. and Technol.* 2004. Vol. 39. № 3. S. 271–276.
11. Szymonska Joanna. Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch / Szymonska Joanna, Wodnicka Krystyna // *Food Hydrocolloids*. 2005. Vol. 19. № 4. S. 753–760.
12. Hirashima Madoka. Effects of adding acids before and after gelatinization on the viscoelasticity of cornstarch pastes / Hirashima Madoka, Takahashi Rheo, Nishinari Katsuyoshi // *Food Hydrocolloids*. 2005. Vol. 19. № 5. S. 909–914.
13. Singh Narpinder. Characterization of starches separated from Indian chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars / Singh Narpinder, Sandhu Kawaljit Singh, Kaur Maninder // *J. Food Eng.* 2004. Vol. 63. № 4. S. 441–449.
14. Singh N. Influence of acetic anhydride on physicochemical, morphological and thermal properties of corn and potato starch / N. Singh, D. Chawla, J. Singh // *Food Chem.* 2004. Vol. 86. № 4. S. 601–608.
15. Chang Y. H. Dynamic rheology of corn starch–sugar composites / Y. H. Chang, S. T. Lim, B. Yoo // *Food Eng.* – 2004. Vol. 64. № 4. S. 521–527.
16. Qiu Li-ping, Wen Qi-biao (College of Food and Biological Engineering, South China Univ of Tech., Guangzhou 510640, Guangdong, China) // *Huanan ligong daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. S. China Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.* 2004. Vol. 32. № 6. S. 55–58.
17. Charles A. L. Physical investigations of surface membrane-water relationship of intact and gelatinized wheat-starch systems / A. L. Charles, H.-M. Kao, T.-C. Huang // *Carbohydr. Res.* 2003. Vol. 338. № 22. S. 2403–2408.
18. Lu Ting-Jang. Properties of starches from cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium* L.) tubers planted in different seasons / Lu Ting-Jang, Chen Jia-Ci, Lin Chia-Long, Chang Yung-Ho // *Food Chem.* 2005. Vol. 91. № 1. S. 69–77.
19. Kaur M. Physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of starches separated from kernels of some Indian mango cultivars (*Mangifera indica* L.) / M. Kaur, N. Singh, Sandhu K. Singh, Guraya H. Singh // *Food Chem.* 2004. Vol. 85. № 1. S. 131–140.
20. Hagenimana A. Study on thermal and rheological properties of native rice starches and their corresponding mixtures / A. Hagenimana, P. Pu, X. Ding // *Food Res. Int.* 2005. Vol. 38. № 3. S. 257–266.
21. Ding Wen-ping, Wang Yue-Fui (Food Department, Wuhan Polytechnic Institute, Wuhan 430023, China) // *Zhengzhou gongcheng xueyuan xuebao=J. Zhengzhou Inst. Technol.* 2004. Vol. 25. № 3. S. 16–19.
22. Losev N. V. Degradatsiya gidrogeley krakhmala pri ul'trazvukovykh i gidroakusticheskikh vozdeystviyakh // *Problemy sol'vatatsii i kompleksoobrazovaniya v rastvorakh: materialy 9 Mezhdunar. konf. Ples, 28 iyunya – 2 iyulya, 2004* / N. V. Losev, A. A. Yusova, I. M. Lипатова. Плес: Изд-во Ин-та химии растворов РАН, 2004. С. 390–391.

23. Temsiripong Theeranan. Influence of xyloglucan on gelatinization and retrogradation of tapioca starch / Temsiripong Theeranan, Pongsawatmanit Rungnaphar, Ikeda Shinya, Nishinari Katusyuoshi // Food Hydrocolloids. 2005. Vol. 19. № 6. S. 1054–1063.
24. Zhushman A. I. Modifitsirovannye krakhmaly / A.I. Zhushman. M.: Pishchepromizdat, 2007. 236 s.

ОБ АВТОРАХ

Шаймерденова Даригап Арыновна, кандидат технических наук, ТОО «Казахский научно-исследовательский институт переработки сельскохозяйственной продукции», ученый секретарь, 010000, г. Астана, ул. Акжол 26, Республика Казахстан

Shaimerdenova Darigash Arynovna, Candidate of Technical Sciences, LLP "Kazakh Scientific Research Institute of Agricultural Products Processing", Scientific secretary, 010000, Astana, Akzhol St. 26, Republic of Kazakhstan, t. 8-705-425-09-62, E-mail: darigash@mail.ru.

Полуботько Ольга Васильевна, главный научный сотрудник ТОО «Казахский научно-исследовательский институт переработки сельскохозяйственной продукции», ученый секретарь, 010000, г. Астана, ул. Акжол 26, Республика Казахстан

Polubotko Olga Vasilyevna, Chief Researcher, LLP "Kazakh Scientific Research Institute of Agricultural Products Processing" 010000, Astana, Akzhol St. 26, Republic of Kazakhstan, t. 8-707-863-10-80, E-mail: olga.basil.59@mail.ru.

Дата поступления в редакцию 25.10.2018 г.