

УДК 664.1/.2

*Н. Н. ПЕТЮШЕВ, *Е. В. РОЩИНА, *Д. П. ЛИСОВСКАЯ*

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НАТИВНЫХ И ЭКСТРУЗИОННЫХ КАРТОФЕЛЬНЫХ КРАХМАЛОВ

БелНИИ пищевых продуктов,

**Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации*

(Поступила в редакцию 02.02.2005)

Введение. Технология производства картофельных крахмалов на основе экструзии позволяет получить крахмалы с определенной кинетикой термолиза. В области термолиза имеются исследования в большей степени касающиеся полимеров, полученных в результате реакций полимеризации и поликонденсации. Результаты изучения биологических материалов немногочисленны и представлены в следующих основных работах: дифференциально-термический анализ крупы манной, рисовой и пшеничного крахмала [1], гороха с белковой добавкой [2], кукурузного крахмала [3], модифицированных крахмалов: крахмалофосфата, набухающего и желирующего крахмала; амилозы и амилопектина [4], некоторые описания кривых ДТА кукурузного и картофельного крахмала [5]. Механизм изучения термолиза очень сложен, и по имеющимся данным не предоставляется возможным делать какие-то обобщающие выводы.

Цель исследований — установление термостабильности экструзионного картофельного крахмала.

Объекты и методы исследований. Объектами наших исследований явились: белорусские нативные картофельные крахмалы высшего сорта, выработанные Заспенским (Гомельская область) и Рогозницким (Гродненская область) крахмальными заводами; крахмал Польский, импортируемый в Республику Беларусь, а также экструзионные крахмалы из них. Экструзионные крахмалы выработаны на одношнековом экструдере «Термопласт Д-3328» при температурах экструзии, °С: 120, 130, 140, 150 из нативного крахмала Заспенского крахмального завода (соответственно именуются КЭ1-120(З), КЭ1-130(З), КЭ1-140(З), КЭ1-150(З)) и на двухшнековом экструдере РЗ-КЭД-88 при температурах экструзии, °С: 140, 160, 170 (соответственно именуются из сырья Заспенского крахмального завода КЭ2-140(З); КЭ2-160(З), КЭ2-170(З); из сырья Рогозницкого крахмального завода — КЭ2-140(Р), КЭ2-160(Р) КЭ2-170(Р); из Польского — КЭ2-170(П)).

Исследование проведено на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдеи» в атмосфере воздуха с постоянной скоростью нагрева 5°С/мин, конечная температура — 500°С, чувствительность гальванометра ДТА —1/10, масса навесок — 38 мг.

По полученным дериватограммам одновременно определены потеря массы (кривые ТГ), тепловые эффекты (кривые ДТА) и температурные изменения (кривые Т).

Результаты и их обсуждение. Кривые ДТА в разных веществах, включая биополимеры, характеризуются наличием эндотермических и экзотермических пиков при изменении энтальпии процесса [4—6]. Характеристика пиков кривых ДТА исследуемых крахмалов, представленная в табл. 1, показывает, что крахмалы нативные и экструзионные характеризуются наличием одного эндотермического пика и трех экзотермических пиков. Эндотермические пики и первый экзотермический пик выражены весьма слабо, а второй и третий — являются отчетливо выраженными, характеризуюсь диапазонами температур. Так, эндотермические пики исследуемых нативных крахмалов находятся в диапазоне 260—272°С, экзотермические пики — в диапазоне 283—480°С. По литературным же данным [5] кривые ДТА картофельного

Т а б л и ц а 1. Пики кривых ДТА нативных и экструзионных крахмалов

Наименование крахмала	Пик, °С		Наименование крахмала	Пик, °С	
	эндо-термический	экзотермический		эндо-термический	экзотермический
Заспенский нативный	272	290, 327, 478	Рогозницкий нативный	260	283, 340, 472
КЭ1-120(З)	261	290, 339, 480	КЭ2-140(Р)	242	272, 310, 450
КЭ1-130(З)	259	288, 335, 480	КЭ2-160(Р)	245	275, 315, 460
КЭ1-140(З)	258	281, 330, 471	КЭ2-170(Р)	228	241, 315, 460
КЭ1-150(З)	249	280, 325, 480	Польский нативный	260	283, 320, 480
КЭ2-140(З)	250	273, 310, 440	КЭ2-170(П)	242	265, 318, 460
КЭ2-160(З)	240	265, 310, 460	КЭ2-170(З)	250	270, 320, 455

и кукурузного крахмала характеризуются пиками в более широких интервалах температур: эндотермическими при температурах 135–310°С, экзотермическими – 375–520°С. Экзотермических пика два, и они выражены отчетливо.

Пики исследуемых экструзионных крахмалов имеют отличительные особенности. Эндотермические пики КЭ1(З) находятся в диапазоне 249–261°С; КЭ2(З) – 240–250°С; КЭ2(Р) и КЭ2(П) – 228–242°С.

Экзотермические пики крахмалов, выработанных на одношнековом экструдере, находятся в диапазоне 280–480°С, выработанных на двухшнековом экструдере из нативного сырья Заспенского крахмального завода и Польского – 265–460°С, Рогозницкого крахмального завода – 241–460°С.

Экструзионные крахмалы, выработанные на одношнековом экструдере из нативного сырья Заспенского крахмального завода, по сравнению с нативными крахмалами, имеют более низкую температуру эндотермических пиков. Что касается экзотермических пиков, то четких отличий по их температуре между нативным и экструзионными крахмалами не устанавливается.

Экструзионные крахмалы, выработанные при разных температурных режимах на двухшнековом экструдере, в отличие от соответствующих нативных крахмалов, характеризуются более низкой температурой как эндотермических, так и экзотермических пиков. Но экструзионные крахмалы, выработанные при одинаковых условиях экструдирования из разного исходного сырья, имеют специфическую температуру пиков, что позволяет говорить об их неидентичности.

Физико-химическая природа пиков кривых ДТА может быть физической и химической [5].

Более детальные сведения о термическом поведении дает совмещение ДТА с термогравиметрией (ТГ).

Потери массы крахмалов в температурных интервалах представлены в табл. 2. Их находим по кривой ТГ, используя координатную сетку.

Т а б л и ц а 2. Потери массы нативных и экструзионных крахмалов в температурных интервалах термогравиметрии

Вид	W, %	Интервальные значения							
		Температура, °С; потеря массы, % к сумме общих потерь							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Заспенский нативный	16,8	30–102	102–250	250–272	272–290	290–327	327–430	430–478	478–500
		11,4	4,0	4,6	34,3	11,5	17,1	11,4	5,7
Рогозницкий нативный	18,0	35–102	102–245	245–260	260–283	283–340	340–472	472–500	—
		15,8	2,6	2,6	31,6	15,8	26,3	5,3	—
Польский нативный	19,0	50–95	95–240	240–260	260–283	283–320	320–480	480–500	—
		11,4	2,9	2,9	28,5	20	28,6	5,7	—
КЭ1-120(З)	10,3	40–112	112–242	242–261	261–290	290–339	339–415	415–480	480–500
		8,1	5,4	2,7	37,8	13,6	13,5	13,5	5,4
КЭ1-130(З)	10,1	30–113	113–249	249–259	259–288	288–335	335–480	480–500	—
		11,4	2,9	2,9	34,3	11,4	31,4	5,7	—
КЭ1-140(З)	9,5	30–113	113–239	239–258	258–281	281–330	330–471	471–500	—
		7,9	2,6	2,6	38,9	11,2	28,9	7,9	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
КЭ1-150(З)	9,4	35—112	112—232	232—249	249—280	280—325	325—478	478—500	—
		7,7	2,6	2,6	33,3	17,9	28,2	7,7	—
КЭ2-140(З)	10,2	35—115	115—229	229—250	250—273	273—310	310—440	—	—
		11,1	5,6	8,3	38,9	8,3	27,8	—	—
КЭ2-140(Р)	10,4	35—80	80—242	242—272	272—310	310—330	330—450	—	—
		8,6	5,7	42,8	8,6	11,4	22,9	—	—
КЭ2-160(З)	9,9	40—78	78—220	220—240	240—265	265—310	310—460	460—500	—
		5,1	5,1	5,1	33,3	12,9	28,2	10,3	—
КЭ2-160(Р)	10,2	35—70	70—220	220—245	245—275	275—315	315—370	370—460	—
		5,1	10,2	5,1	41,1	7,7	10,3	20,5	—
КЭ2-170(З)	9,2	25—98	98—235	235—250	250—270	270—320	320—350	350—455	455—500
		5,6	5,6	2,8	33,3	13,9	8,3	19,4	11,1
КЭ2-170(Р)	9,7	55—80	80—228	228—241	241—280	280—315	315—460	460—500	—
		4,7	7,0	2,3	37,2	9,3	27,9	11,6	—
КЭ2-170(П)	10,0	38—112	112—220	220—242	242—265	265—318	318—460	460—500	—
		7,5	5,0	2,5	35,0	15,0	30,0	5,0	—

Дериватограммы крахмалов характеризуются начальной и конечной температурой потери массы. Начальная температура потери массы нативных крахмалов находится в диапазоне 30—50°C и имеет высокую прямую корреляцию с исходной влажностью крахмалов ($r = + 0,945$).

У КЭ1(З) начальная температура потери массы находится в диапазоне 30—40°C, имеет высокую корреляцию с исходной влажностью крахмалов ($r = + 0,964$) и обратную корреляцию с температурой экструдирования ($r = - 0,944$).

Диапазон начальной температуры потери массы у КЭ2 — 25—55°C. У КЭ2(З) корреляция между исходной влажностью и начальной температурой потери массы $r = + 0,808$, а между начальной температурой потери массы и температурой экструдирования $r = - 0,50$. У КЭ2(Р) корреляция между исходной влажностью и начальной температурой потери массы $r = - 0,961$, а с учетом Польского крахмала $r = - 0,898$, между начальной температурой потери массы и температурой экструдирования $r = + 0,756$, с учетом Польского $r = + 0,564$. Однако при температуре экструдирования 170°C (с учетом трех исследуемых видов крахмалов) связь между анализируемыми показателями вовсе отсутствует.

Крахмалы нативные, а также КЭ1 и ряд КЭ2 крахмалов характеризуются конечной температурой разложения $T_k = 500°C$. Но у крахмалов КЭ2-140 и КЭ2-160(Р) температура разложения ниже (440—460°C).

Характер суммарных потерь массы крахмалов представлен на рис. 1–4.



Рис. 1. Потери массы при термогравиметрии нативных картофельных крахмалов

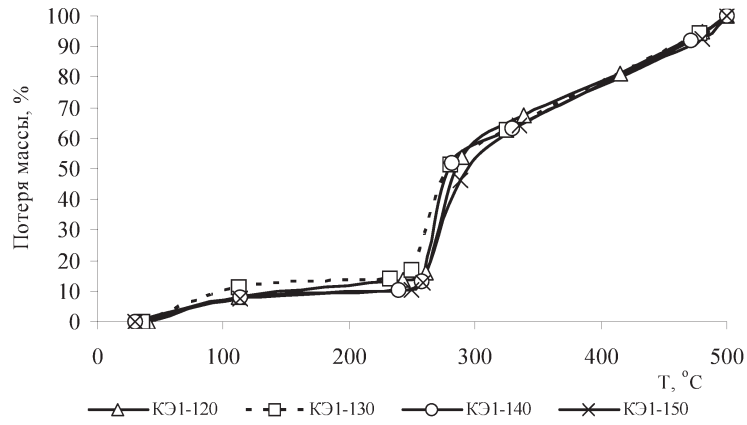


Рис. 2. Потери массы при термогравиметрии экструзионных картофельных крахмалов (КЭ1(3))

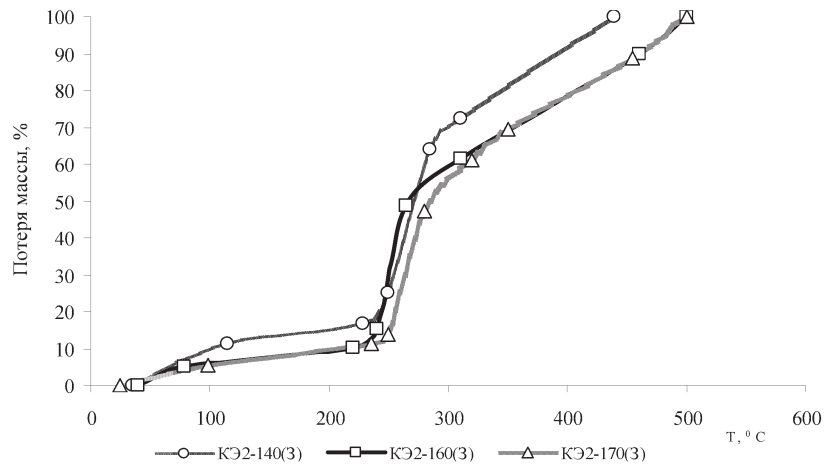


Рис. 3. Потери массы при термогравиметрии экструзионных картофельных крахмалов (КЭ2(3))

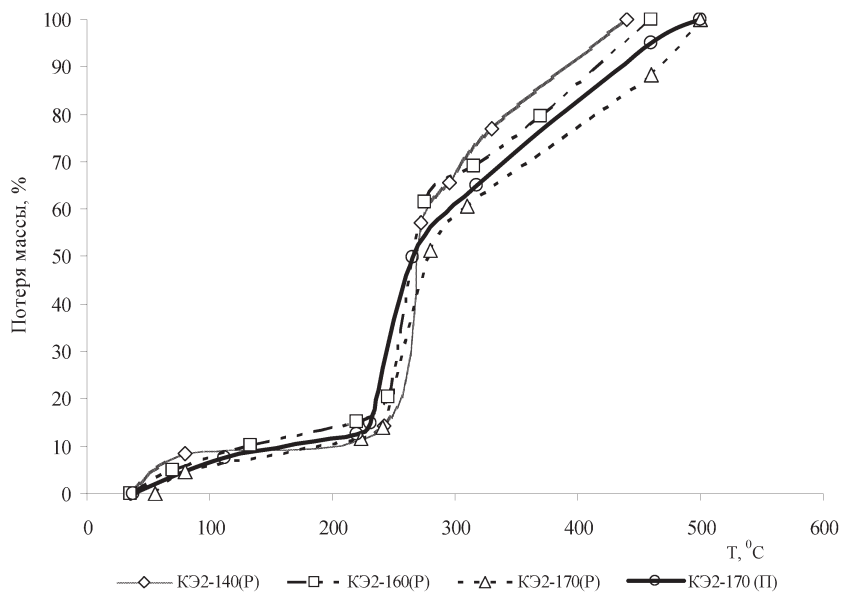


Рис. 4. Потери массы при термогравиметрии экструзионных картофельных крахмалов (КЭ2(P), КЭ2(П))

Из рисунков видно, что кривые суммарных потерь массы нативных крахмалов близки между собой в большей степени на участках свыше 55–66%-ных потерь, а Заспенский и Польский – при 10–15%-ных потерях. Кривые потерь массы у КЭ1 (кроме КЭ1-130) близки в интервале потерь 7,7–8,1% и все исследуемые крахмалы – при 78–100%-ных потерях массы.

Но кривые суммарных потерь массы КЭ2 имеют отличительные особенности и характеризуются близостью потерь лишь на отдельных участках.

Детальнее проанализируем участки кинетических кривых потерь массы.

Из литературных данных известно [1, 2], что первые участки дериватограмм характеризуются удалением влаги: чем прочнее влага связана с материалом, тем выше энергия связи [7]. В экструзионных крахмалах влага в большей степени находится в связанном состоянии [1, 2]. При связывании воды снижается подвижность водных молекул друг с другом при помощи *H*-связей [7].

Уменьшение свободной воды ведет к изменению структуры крахмала, увеличению степени его желатинизации (плавления). Экструзионный крахмал является аморфным [8], в связи с чем быстрее набухает и подвергается воздействиям. При экструдировании разрываются клеточные стенки, происходит деструкция и гидролиз, глубина которых определяется параметрами экструдирования [8–11]. В двухшнековом экструдере протекает более глубокий гидролиз крахмала, чем в одношнековом экструдере [12].

Дериватограммы нативных и экструзионных крахмалов имеют характеристические температуры, определяемые пиком эндотермического эффекта и сопровождающиеся испарением влаги. Почти во всех крахмалах, исключая КЭ2-140(Р), удаление влаги осуществляется за три температурных периода.

В первый период происходит нагрев и удаление свободной воды: у нативных крахмалов Заспенского и Рогозницкого при температуре до 102°C, у Польского – до 95°C. Потеря массы при этом составляет 11,4; 15,8; 11,4 % соответственно. Свободная влага у КЭ1 удаляется при более высоких температурах: 112–115°C, что обуславливается большей связью воды с активными центрами в процессе экструзионной деструкции зерен крахмала.

КЭ2, исключая КЭ2-140(З) и КЭ2-170(П), имеют первый температурный интервал удаления свободной влаги 78–98°C. Очевидно, связь воды с активными центрами у них ослаблена в сравнении с одношнековыми крахмалами в связи с особенностями экструдирования (повышенное качество смешивания исходного сырья с образованием достаточно однородного расплава).

Потеря массы экструзионными крахмалами в сравнении с нативными в первом периоде удаления свободной влаги ниже, чем у нативных крахмалов (7,7–11,4% КЭ1; 4,7–11,4% у КЭ2).

Во втором и третьем температурных интервалах удаляется осмотически и адсорбционно-связанная влага в крахмале. Так, второй период происходит у нативных крахмалов от 95–102 до 240–250°C, у КЭ1 – от 112–113 до 232–249°C, у КЭ2 – от 70–98 (исключая КЭ2-140(З) – при 115°C) до 220–242°C. Третий период удаления влаги у нативных крахмалов характеризуется температурами от 240–250 до 260–272°C, у КЭ1 – от 232–249 до 249–261°C, у КЭ2 – от 220–242 до 240–250°C.

При этом общие потери массы в трех первых периодах у нативных и КЭ1 примерно одинаковы (5,2–8,6; 5,2–8,1 % соответственно), но у КЭ2 несколько выше (7,5–15,3 %). Судя по процентам потерь массы и исходной влажности, можно отметить, что одновременно с процессом удаления влаги происходит уменьшение массы за счет начальных стадий деструкции крахмалов. Частичное наложение эффектов, обусловленных дегидратацией и деструкцией, у нативных из сырья Заспенского и Рогозницкого крахмальных заводов начинается с третьего периода (у Польского с четвертого периода), экструзионных крахмалов – со второго периода (но КЭ1-150(З) и КЭ2-140(З) – с первого периода).

При этом, возможно, происходит снижение содержания водорода, кислорода и углерода [4]. При температурах 180–210°C около 5% крахмала переходит в газообразное состояние. Дальнейшее повышение температуры вызывает разложение образцов. Большие потери массы отмечаются в последующем периоде. Нативные крахмалы в интервале температур 260–290°C теряют от 28,5 до 34,3 % массы, КЭ1 в интервале 249–290°C – 33,3–38,9°C, КЭ2 при 240–280°C – 33,3–42,8% массы. Количественная потеря массы в этом температурном интервале в КЭ1 не коррелирует с температурой экструдирования. У КЭ2 крахмалах при одной и той же температуре экструдирования у Рогозницкого крахмала отмечается превышение массы раз-

ложения в сравнении с Заспенским крахмалом. Польский крахмал по потере массы на этом участке занимает промежуточное положение между Заспенским и Рогозницким.

Дальнейшие температурные интервалы показывают экзотермический процесс, сопровождающийся деструкцией, разложением, полимеризацией, горением. Первый экзотермический эффект обусловлен образованием новых типов связей между остатками при деструкции и сопровождается выделением летучих продуктов термолитического крахмала. Затем происходит разрушение водородного скелета и образование разных продуктов деструкции. При повышенных температурах декстринизации происходит разложение с выделением газообразных продуктов, включая оксид и диоксид углерода, следы летучих кислот, альдегидов.

Анализируя процесс термолитического крахмала по начальной температуре наибольшей потери массы (температуре начала интенсивной деструкции), установлены три группы экструзионных картофельных крахмалов по термостабильности: I — 255°C и более (высокотермостабильные), II — 254–247°C (среднетермостабильные), III — 246°C и менее (низкотермостабильные). К группе с высокой термостабильностью относятся крахмалы КЭ1 (120–140°), со средней термостабильностью — КЭ1 (150), КЭ2 (140, 170) (3), с низкой термостабильностью — остальные исследуемые крахмалы, выработанные на двухшнековом экструдере.

Заключение. Полученные данные позволили выявить температурные зоны, образующиеся при термолитическом крахмале, кинетику потерь массы и установить термостабильность экструзионных картофельных крахмалов.

Метод ДТА может использоваться при выявлении различий между отдельными партиями сырья при необходимости изменения технологии его обработки и использования.

Целесообразно создать каталог эталонных кривых ДТА крахмалов разных видов и зон республики, записанных при идентичных условиях термолитического крахмала.

Литература

1. Остриков А. Н., Абрамов О. В., Рудометкин А. С. Экструзия в пищевых технологиях. СПб., 2004.
2. Ромашка Е. В., Дегтярев Л. С., Кобылинская Е. В., Ковбаса В. Н. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2004, № 8. С. 12–14.
3. В. А. Коваленок, А. И. Жушман, И. И. Кузнецова, И. Н. Трегубов // Сахарная промышленность. 1982, № 1. С. 42–44.
4. Лезенко Г. А., Бобровник Л. Д., Назарова О. П. и др. // Сахарная промышленность 1985, № 5. С. 52–53.
5. Уэндландт У. Термические методы анализа / Пер. с англ. М., 1978.
6. Павлова С. А., Журавлева И. В., Толчинский Ю. И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М., 1983.
7. Радиология пищевых продуктов / Д. П. Лисовская, Л. А. Галун, Г. С. Митюрин / Под общей ред. Д. П. Лисовской. Гомель, 2003.
8. Химия и технология крахмала: Промышленные вопросы: Пер. с англ. / Под ред. Роя Л. Уилстера и Энжена Ф. Пашала. М., 1975.
9. Экструзионная обработка крахмала и крахмалосодержащего сырья / А. И. Жушман, Е. К. Коптелова, В. Г. Карпов. М., 1980. (Сер. Крахмалопаточная промышленность. Обзор. информ. Вып. 3).
10. Vest D. Formulating for extruders // Prep. Foods. 1989. N 10. P. 94–96, 98.
11. Polini C. M. Problematiche inerentialle lavorazioni industriali di sistemi acquasfarinati di cereali // Tech. molit. 1994. Vol. 45, № 10. P. 1037–1042.
12. Melcion I. P., Colonna P. La cnisson-extrusion dans le domaine alimetaire: principe, applications, perspectives // Revue de l'alimentation animale. 1983. N 368. S. 45–51, 53–54.

N.N.PETYUSHEV, E.V.ROSCHINA, D.P.LISOVSKAYA

DIFFERENTIALLY THERMAL AND THERMO-GRAVIMETRIC EVALUATION OF NATIVE AND EXTRUSIVE POTATO STARCHES

Summary

Results of thermal analysis of starches have been presented. Loss of mass, thermal effects and temperature changes have been determined simultaneously at obtained data. Extrusive starches obtained from native industrial starches of various areas of Belarus and from imported Polish starches too have been investigated for the first time.