

## ПЕРАПРАЦОЎКА І ЗАХАВАННЕ СЕЛЬСКАГАСПАДАРЧАЙ ПРАДУКЦЫІ

УДК 664.2

В. В. МОСКВА<sup>1</sup>, В. В. ЛИТВЯК<sup>1</sup>, И. БЕНДОРАЙТЕНЕ<sup>2</sup>, Э. ЛЕКНЮТЕ-КИЗИКЕ<sup>2</sup>

### ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛОВ ХОЛОДНОГО НАБУХАНИЯ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ХОЗЯЙСТВЕННОГО КОМПЛЕКСА

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию, Минск, Беларусь, e-mail: info@belproduct.com

<sup>2</sup>Kaunasский технологический университет, Каунас, Литва, e-mail: joana.bendoraitiene@ktu.lt

Разработана технология получения модифицированных крахмалов холодного набухания с регулируемыми свойствами, позволяющая получать, путем управления степенью деструкции крахмальных полимеров, набухающие крахмалы с заранее заданными свойствами (растворимостью, набухаемостью, вязкостью), что дает возможность расширить сферы и способы их применения.

*Ключевые слова:* технология, экструзия, крахмал, модификация.

V. V. MOSKVA<sup>1</sup>, V. V. LITVJAK<sup>1</sup>, J. BENDORAITIENE<sup>2</sup>, E. LEKNIUTE-KYZIKE<sup>2</sup>

### TECHNOLOGY OF PRODUCING MODIFIED STARCH OF COLD SWELLING WITH CONTROLLED PROPERTIES FOR COMMERCIAL COMPLEX

<sup>1</sup>Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus Belarus, e-mail: info@belproduct.com

<sup>2</sup>Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania, e-mail: joana.bendoraitiene@ktu.lt

Developed is the technology of producing modified starch of cold swelling with controlled properties allowing to obtain swelling starch with desired properties (solubility, swelling properties, viscosity) through controlling the degree of polymers destruction what makes it possible to expand the spheres and methods of starch use.

*Keywords:* technology, extrusion, starch, modification.

В последние годы в мире наметился общий подъем производства и потребления крахмала и его производных. Вследствие особенностей химического строения крахмал играет определяющую роль в формировании структуры и потребительских характеристик многих продуктов. Его широко применяют в пищевой промышленности в качестве загустителя, структурообразователя, эмульгатора, стабилизатора, наполнителя, водо- и жирудерживающего агента. Также крахмал широко используется для различных технических целей [1–12].

Над созданием современных способов производства модифицированных крахмалов активно работают специалисты Всероссийского научно-исследовательского института крахмалопродуктов (Россия), Национального университета пищевых технологий (Украина), Научно-практического центра НАН Беларуси по продовольствию, а также крупнейшие зарубежные компании – производители модифицированных крахмалов – Roquette (Франция), AVEBE (Швеция), КМС (Дания), National Starch (США).

Особый интерес представляют физические способы модификации крахмалов, осуществляемые без применения химических агентов. Физически модифицированные крахмалы не относятся к пищевым добавкам, не маркируются индексом «Е» и по показателям безопасности не отличаются от нативных крахмалов. Большую группу физически модифицированных крахмалов, широко применяемых в пищевой промышленности, составляют крахмалы холодного набухания.

Цель исследования – разработать технологию получения модифицированных крахмалов холодного набухания с регулируемыми свойствами на основе исследования взаимосвязи их физико-химических и технологических свойств.

**Объекты и методы исследования.** Исследования проводили в Научно-практическом центре НАН Беларуси в 2015–2016 гг. Объектом исследования являлись нативные и физически модифицированные (экструзионные) крахмалы различного ботанического происхождения: картофельный, кукурузный и тапиоковый.

Экструзионную обработку крахмалов проводили на двухшнековом экструдере РЗ-КЭД-88 при температурах 140–180 °С, частоте вращения рабочих шнеков 1,17–1,50 с<sup>-1</sup> и диаметре используемой фильеры 4 мм. Дополнительная подача воды в экструдер не проводилась.

Влияние факторов экструзионной обработки (температуры и частоты вращения шнеков) на молекулярно-массовые характеристики (среднюю молекулярную массу и коэффициент полидисперсности) крахмалов оценивали с помощью полного факторного эксперимента.

При проведении исследований применяли ИК-спектроскопию (однолучевой Фурье-спектрометр модели Перкин Эльмер «Спектрум 1000»), сканирующую электронную микроскопию (сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 и вакуумную установку EMITECH K 550X), рентгеновскую дифрактометрию (рентгеновский дифрактометр HZG 4A), хроматографию (высокоэффективный жидкостной хроматограф Agilent Technologies 1200 Series с хроматографической колонкой Nucleogel GFC 1000-8), визкозиметрию (ротационный вискозиметр Rheotest 2.1), стандартные методы органолептического, физико-химического и микробиологического анализа в соответствии с действующими стандартами: ГОСТ 7698, ГОСТ 8756.13, ГОСТ 8756.22, ГОСТ 24556, ГОСТ 25999, ГОСТ 26668, ГОСТ 26669, ГОСТ 26670, ГОСТ 10444.15, ГОСТ 30518, ГОСТ 30519, ГОСТ 10444.12.

Статистическую обработку полученных результатов проводили с использованием MathCad Professional 2000, MS Office Excel 2003.

**Результаты и их обсуждение.** Экспериментально установлено, что получение качественного экструдата на выходе из экструдера обеспечивается при частоте вращения рабочих шнеков экструдера от 1,17 до 1,50 с<sup>-1</sup> и температуре экструзии от 140 до 180 °С. Данный диапазон обоснован тем, что при частоте менее 1,17 с<sup>-1</sup> существенно увеличивается длительность процесса, в результате чего снижается производительность экструдера и увеличивается вероятность спекания материала в рабочей камере экструдера, а увеличение частоты вращения шнеков выше 1,50 с<sup>-1</sup> приводит к перерасходу электроэнергии на проведение процесса, резкому росту нагрузки на привод экструдера и аварийной остановке оборудования. При температуре ниже 140 °С экструдат плохо формуется и вспучивается неравномерно, в результате чего возрастает вероятность закупорки матрицы экструдера, что может привести к остановке экструдера и завариванию продукта в шнековом пространстве, а при повышении температуры выше 180 °С снижается вспучиваемость экструдата, продукт подгорает, приобретает желто-коричневый цвет, посторонний запах и привкус.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что оптимальный размер частиц экструзионных крахмалов после измельчения составляет 0,5–0,7 мм. Частицы более 0,7 мм образуют при смешивании с холодной водой грубодисперсную систему с плохим контактом фаз, в результате чего увлажняются неравномерно, плавают на поверхности воды, налипают на емкость и перемешивающее устройство. При размере частиц экструзионных крахмалов менее 0,5 мм проявляется склонность к их агрегированию в воде с образованием комков, снижается способность к набуханию.

По результатам исследования нативных и экструзионных крахмалов различного ботанического происхождения установлено, что при экструзионной обработке крахмалов в установленном рациональном диапазоне технологических параметров процесса независимо от ботанического происхождения происходит полное разрушение надмолекулярной структуры крахмала – гранул (рис. 1) и кристаллических ламелей (рис. 2).

Определено, что степень кристалличности нативного картофельного крахмала составляет 35,0 %, кукурузного – 20,5 %, тапиокового – 39,4 %. Дифрактограммы образцов экструзионных крахмалов (рис. 2, кривые 4–6) являются размытыми, что подтверждает полное разрушение кристаллических ламелей нативного крахмала в процессе экструзии.

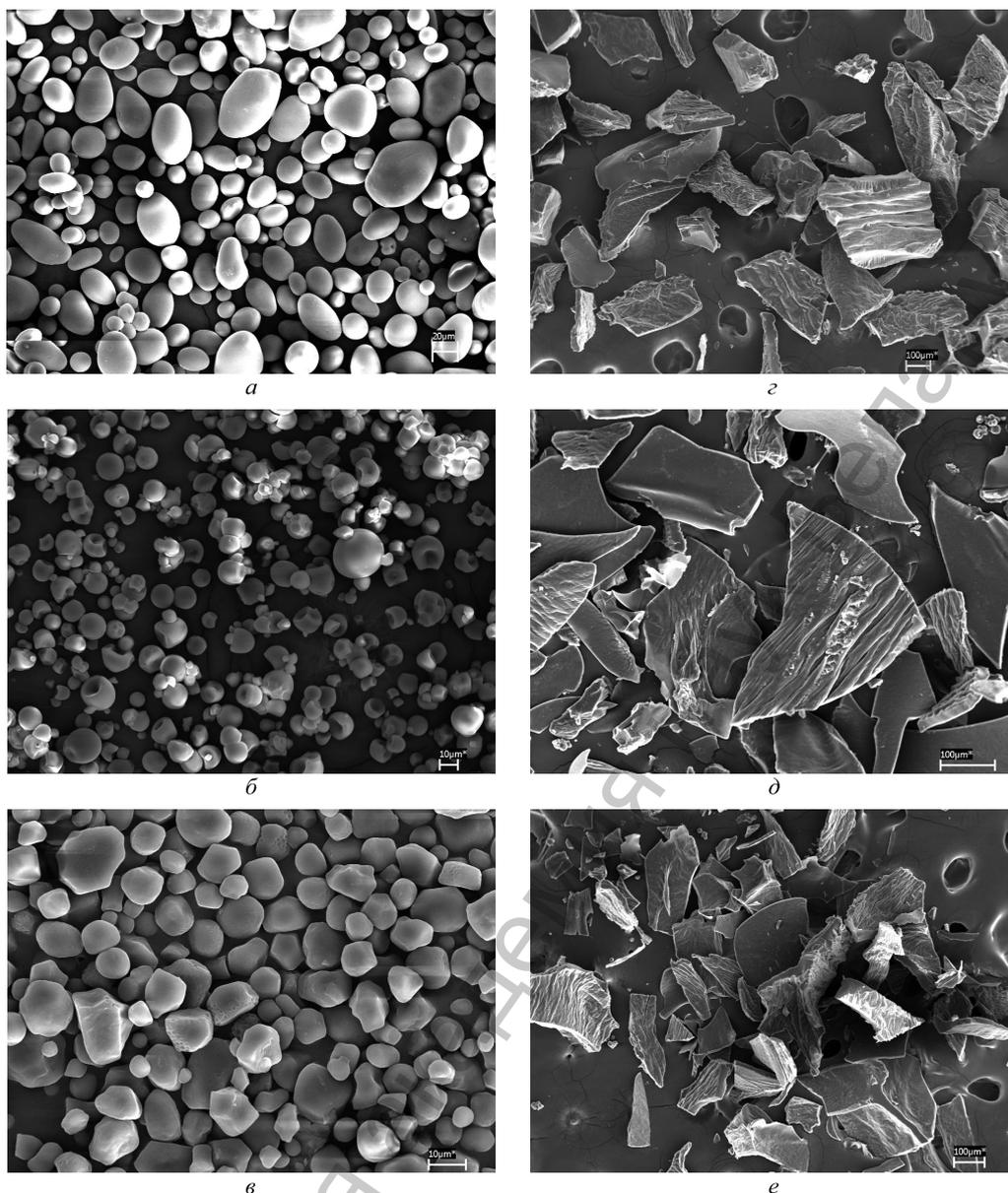


Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии крахмала: нативного: *а* – картофельного, *б* – тапиокового, *в* – кукурузного; экструзионного (температура экструзии – 140 °С, частота вращения шнеков – 1,17 с<sup>-1</sup>): *з* – картофельного, *д* – тапиокового, *е* – кукурузного

На рис. 3 приведены кривые молекулярно-массового распределения образцов экструзионных картофельного, кукурузного и тапиокового крахмалов. Выявлено, что при экструзионной обработке крахмалов происходит расщепление полисахаридов крахмала на фрагменты с меньшей на порядок средней молекулярной массой: средняя молекулярная масса экструзионных крахмалов составляет порядка  $10^6$  в отличие от нативных, имеющих среднюю молекулярную массу  $10^7$ – $10^8$ .

В качестве факторов были выбраны температура экструзионной обработки ( $T$ ) и частота вращения рабочих шнеков экструдера ( $n$ ). Значение температуры варьировали от 140 до 180 °С, частота вращения шнеков – 1,17–1,50 с<sup>-1</sup>. Планирование эксперимента проводили с помощью программы Statgraphics Plus for Windows.

Получены уравнение регрессии, адекватно описывающее процесс деструкции крахмальных полисахаридов под действием факторов экструзии для крахмалов различного ботанического происхождения:

$$M_w^{кр} = 9,59386 - 0,00950T - 0,11473n + 0,000023T^2 - 0,00012Tn + 0,00057n^2, \quad (1)$$

$$D^{кр} = 57,0016 - 0,4781T - 0,2115n + 0,00049T^2 + 0,0041Tn - 0,00265278n^2, \quad (2)$$

$$Mw^к = 17,8668 - 0,09543T - 0,17427n + 0,00013T^2 + 0,00054Tn + 0,00041n^2, \quad (3)$$

$$D^к = 40,8753 - 0,1502T - 0,3510n + 0,0003T^2 + 0,0008Tn + 0,0010n^2, \quad (4)$$

$$Mw^r = 20,1901 - 0,07592T - 0,19173n + 0,00005T^2 + 0,00060Tn + 0,00026n^2, \quad (5)$$

$$D^r = 62,7776 - 0,4115T - 0,4029n + 0,0005T^2 + 0,0035Tn - 0,0010n^2. \quad (6)$$

Коэффициенты уравнения имеют соответствующую размерность.

По результатам эксперимента построены поверхности отклика (рис. 4, 5), отражающие зависимость молекулярной массы и коэффициента полидисперсности картофельного, кукурузного и тапиокового крахмалов от температуры экструзии и частоты вращения рабочих шнеков, которые могут быть использованы в производстве экструзионных крахмалов для точного управления технологическими режимами с целью получения конечного продукта с заданной молекулярной массой. Так, например, для картофельного крахмала видно (рис. 4, 5), что исследуемые факторы оказывают однонаправленное влияние на величину средней молекулярной массы: повышение температуры процесса и частоты вращения рабочих шнеков экструдера приводит к усилению деструкции крахмальных полимеров и уменьшению их средней молекулярной массы. При этом наибольшее влияние на глубину деструкции полимеров картофельного крахмала оказывает частота вращения

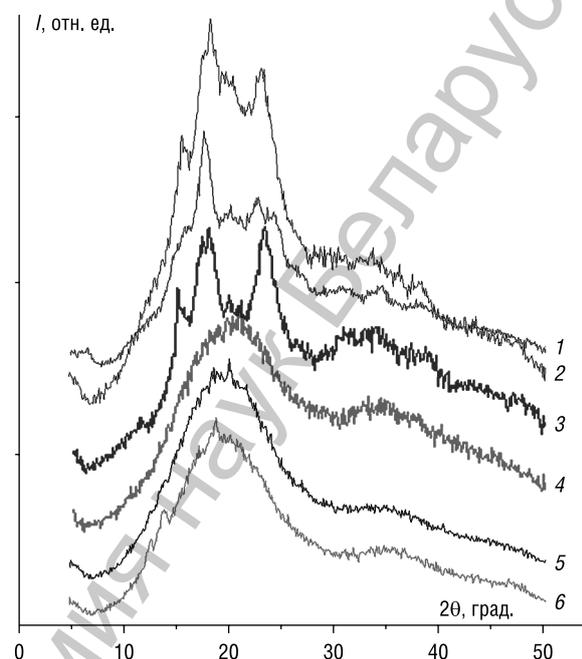


Рис. 2. Дифрактограммы нативных и экструзионных крахмалов: 1 – нативный картофельный; 2 – нативный кукурузный; 3 – нативный тапиоковый; 4 – экструзионный тапиоковый; 5 – экструзионный кукурузный; 6 – экструзионный картофельный крахмал

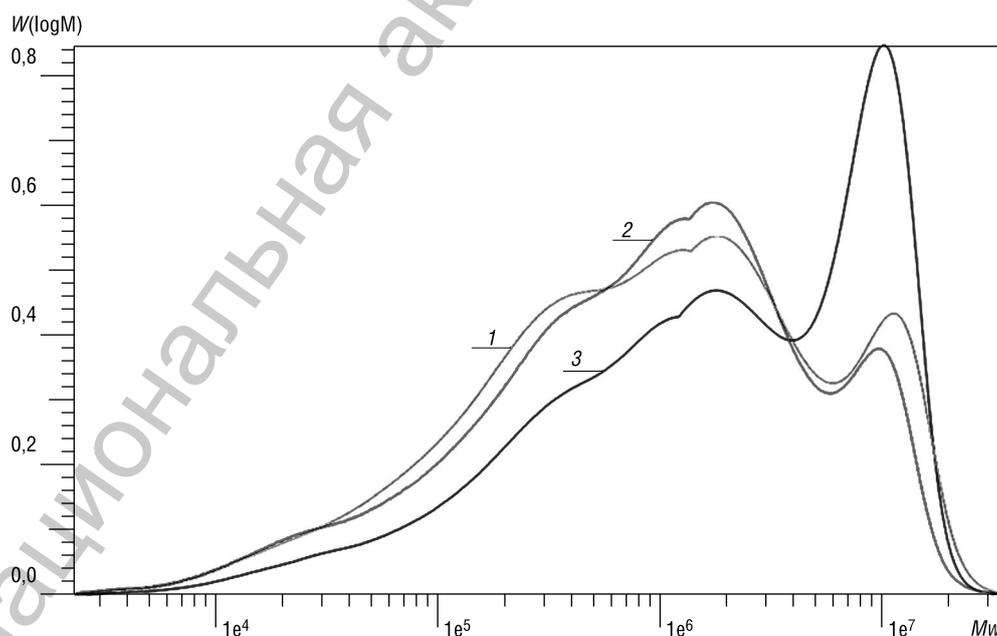


Рис. 3. Кривые ММР экструзионных крахмалов (температура экструзии – 140 °С, частота вращения шнеков – 1,17 с<sup>-1</sup>): 1 – картофельный; 2 – кукурузный; 3 – тапиоковый

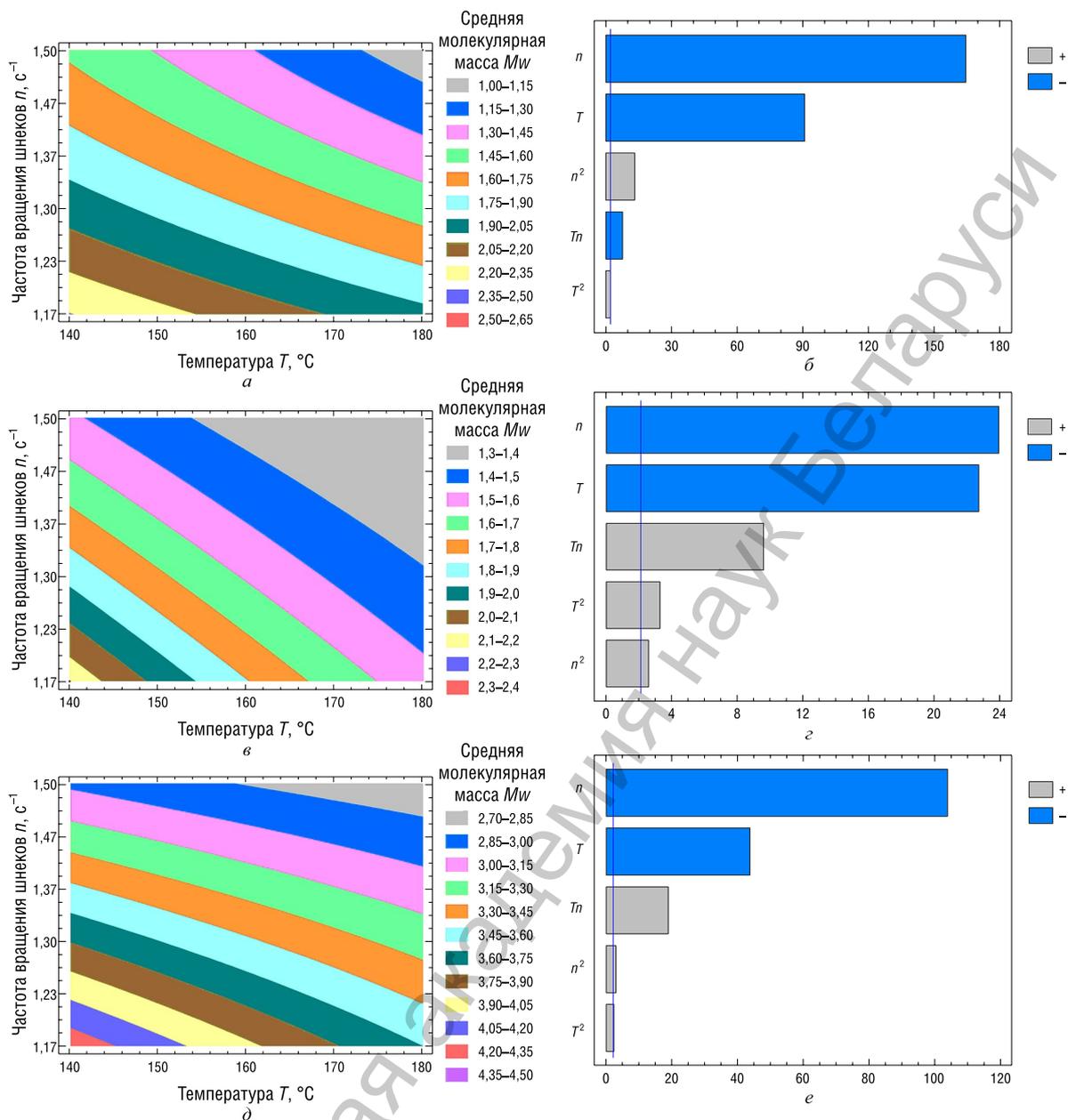


Рис. 4. Поверхности отклика и карты Парето для средней молекулярной массы экструзионных крахмалов: а, б – картофельный, в, г – кукурузный, д, е – тапиоковый

рабочих шнеков экструдера. Для кукурузного и тапиокового крахмалов факторы экструзии также оказывают однонаправленное влияние. Установлено, что самую высокую степень деструкции при одинаковых условиях экструзии имеет экструзионный картофельный крахмал, а самую низкую – экструзионный тапиоковый.

Поскольку средняя молекулярная масса является основным показателем, определяющим технологические свойства крахмалов, представленные эмпирические модели и поверхности отклика могут быть применены для выбора рационального технологического режима, позволяющего получить крахмал с требуемой молекулярной массой, обеспечивающей получение модифицированных крахмалов холодного набухания с заранее заданными технологическими свойствами.

На рис. 6 представлены зависимости технологических свойств от средней молекулярной массы экструзионного картофельного крахмала, позволяющие определить степень деструкции крахмальных полисахаридов, необходимую для достижения заданного уровня качества готового продукта.

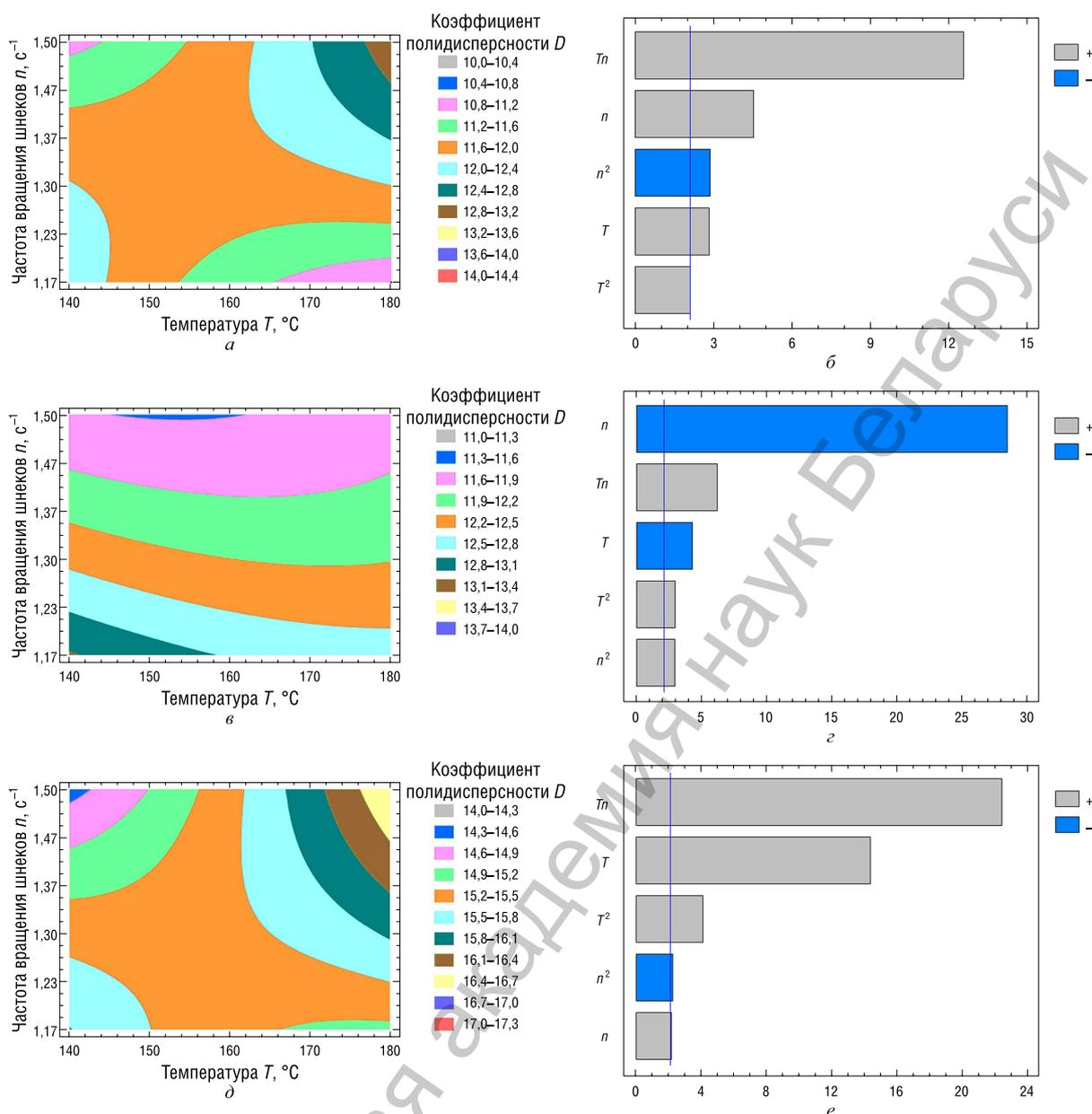


Рис. 5. Поверхности отклика и карты Парето для коэффициента полидисперсности экструзионных крахмалов: а, б – картофельный; в, з – кукурузный; д, е – тапиоковый

По результатам исследования основных технологических свойств крахмалов холодного набухания установлено, что все виды экструзионных крахмалов образуют клейстеры с относительно низкой вязкостью. Клейстеры картофельного и кукурузного крахмалов имеют близкие значения вязкости (в диапазоне 0,009–0,015 Па·с). Вязкость клейстеров экструзионного тапиокового крахмала примерно в 2 раза выше, чем вязкость картофельного и кукурузного, и находится в диапазоне 0,02–0,03 Па·с. С уменьшением средней молекулярной массы крахмальных полимеров вязкость крахмальных клейстеров снижается.

При сравнении образцов экструзионных крахмалов различного ботанического происхождения установлено, что при одинаковых режимах обработки набухаемость крахмалов увеличивается в ряду: картофельный – кукурузный – тапиоковый. Максимальное значение набухаемости экструзионного картофельного крахмала составляет 16,1 см<sup>3</sup>/г при средней молекулярной массе  $2,124 \cdot 10^6$ , кукурузного – 19,2 см<sup>3</sup>/г ( $M_w = 1,236 \cdot 10^6$ ), тапиокового – 21,8 см<sup>3</sup>/г ( $M_w = 3,992 \cdot 10^6$ ).

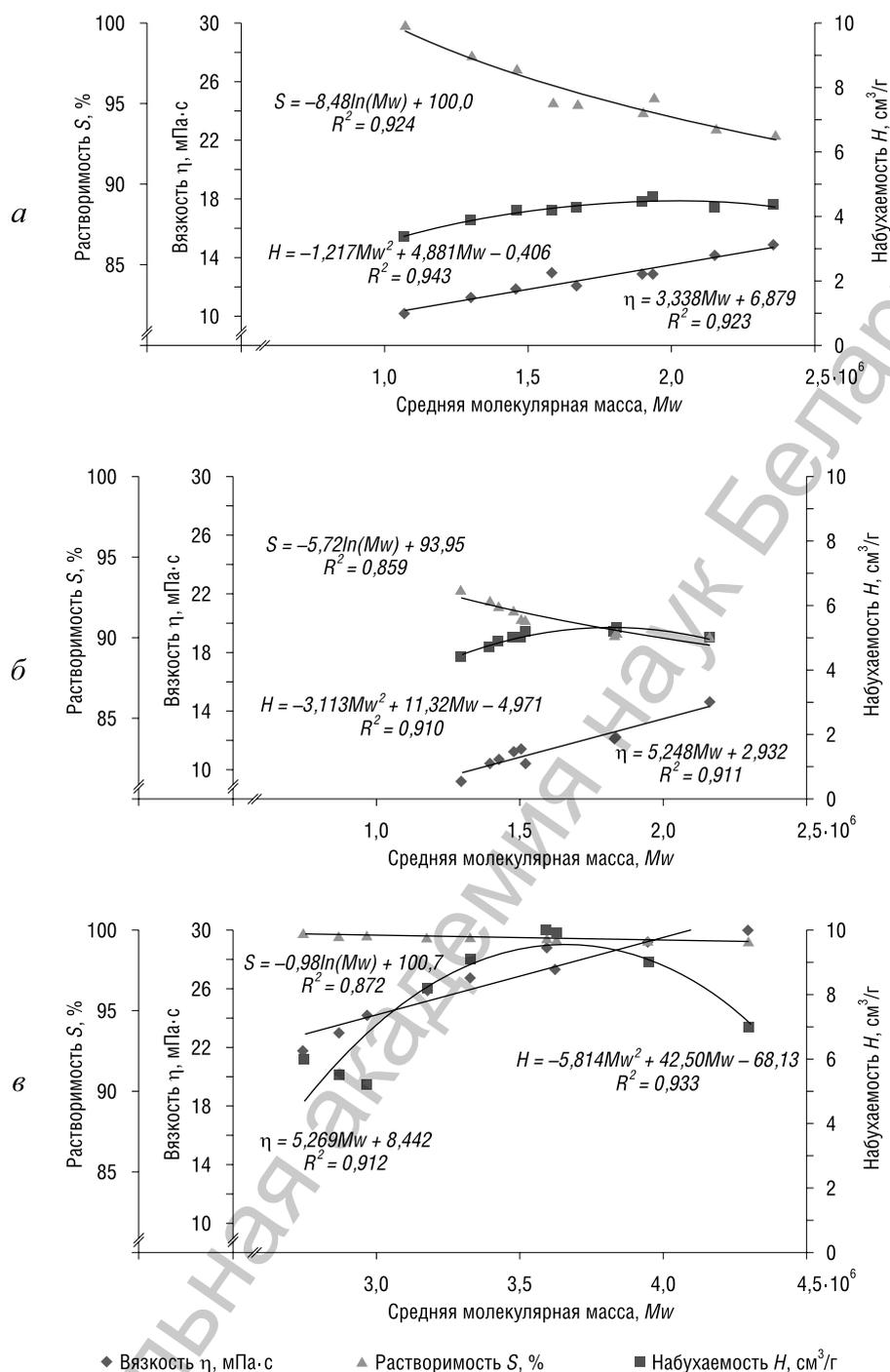


Рис. 6. Зависимости технологических свойств от средней молекулярной массы полимеров экструзионных крахмалов: а – картофельный; б – кукурузный; в – тапиоковый

Установлено, что все образцы экструзионных крахмалов хорошо растворяются в холодной воде и имеют растворимость 90 % и более. При одинаковых условиях экструзионной обработки растворимость крахмалов увеличивается в ряду: кукурузный – картофельный – тапиоковый. Увеличение глубины деструкции крахмальных полимеров приводит к увеличению растворимости экструзионных крахмалов.

На основании проведенных исследований предложена технологическая схема производства модифицированных крахмалов холодного набухания с регулируемыми свойствами (рис. 7).



Рис. 7. Усовершенствованная технологическая схема получения набухающих крахмалов экструзией

Предлагаемая технология получения крахмалов холодного набухания экструзионной обработкой позволяет, используя полученные зависимости, управлять технологическими режимами процесса для получения крахмалов холодного набухания с заданными технологическими свойствами.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют, что в ходе высокотемпературной экструзии крахмалов не происходит изменений функционального состава полисахаридов, что подтверждает их безопасность.

По основным физико-химическим показателям образцы экструзионных крахмалов соответствуют требованиям действующей нормативной документации. Отмечено снижение влажности крахмалов после экструзионной обработки в 1,4–2 раза и содержания сернистого ангидрида (для картофельного и кукурузного крахмалов – в 1,4 раза, тапиокового крахмала – в 1,1 раза), а также незначительное снижение кислотности и массовой доли общей золы в крахмалах после экструзии. Кроме того, выявлено снижение содержания белка после экструзионной обработки: в картофельном крахмале – в 2,7 раза, кукурузном – 1,2 раза, тапиоковом – 2,8 раза, а также снижение содержания жира в крахмале: в картофельном – в 8 раз, кукурузном – 2 раза, тапиоковом – 5 раз.

По микробиологическим показателям полученные экструзионные крахмалы соответствуют требованиям п. 9.8.2 Санитарных норм, правил и гигиенических нормативов «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов», утвержденным постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 09.06.2009 г. № 63.

Таким образом, разработана технология получения модифицированных крахмалов холодного набухания с регулируемыми свойствами, позволяющая получать путем управления степенью деструкции крахмальных полимеров набухающие крахмалы с заранее заданными свойствами (растворимостью, набухаемостью, вязкостью), что дает возможность расширить сферы и способы их применения.

## Выводы

1. Установлены рациональные параметры экструзии крахмалов: температура экструзии – от 140–180 °С, частота вращения шнеков экструдера – от 1,17–1,5 с<sup>-1</sup>, которые обеспечивают получение качественного экструдата, а также позволяют добиться полного разрушения надмолекулярной структуры крахмала. Оптимальный размер частиц экструзионных крахмалов составляет 0,5–0,7 мм.

2. Получены эмпирические математические модели процесса экструзии крахмалов, устанавливающие взаимосвязь режимов экструзионной обработки и средней молекулярной массы крахмальных полисахаридов. Характер влияния параметров экструзии на молекулярную массу полимеров крахмала является сходным для картофельного, кукурузного и тапиокового крахмалов: повышение температуры экструзии и увеличение скорости вращения рабочих шнеков приводит к усилению деструкции полисахаридов и снижению их молекулярной массы. Самую высокую степень деструкции при одинаковых условиях экструзии имеет экструзионный картофельный крахмал ( $M_w = (1,0–2,5) \cdot 10^6$ ), а самую низкую – экструзионный тапиоковый ( $M_w = (2,7–4,3) \cdot 10^6$ ).

3. Получены зависимости технологических свойств и средней молекулярной массы крахмалов холодного набухания. Установлены основные технологические свойства экструзионных крахмалов, определяющие направление их использования: вязкость клейстеров картофельного и кукурузного крахмалов имеет близкие значения – от 0,009 до 0,015 Па·с, а тапиокового крахмала примерно в 2 раза выше, чем вязкость картофельного и кукурузного крахмалов – 0,020–0,030 Па·с; набухаемость крахмалов увеличивается в ряду: картофельный – кукурузный – тапиоковый, максимальное значение набухаемости экструзионного картофельного крахмала составляет 16,1 см<sup>3</sup>/г при средней молекулярной массе  $2,124 \cdot 10^6$ , кукурузного – 19,2 см<sup>3</sup>/г ( $M_w = 1,236 \cdot 10^6$ ), тапиокового – 21,8 см<sup>3</sup>/г ( $M_w = 3,992 \cdot 10^6$ ); растворимость в холодной воде всех образцов экструзионных крахмалов 90 % и более, растворимость крахмалов увеличивается в ряду: кукурузный – картофельный – тапиоковый.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, задание «Разработка способа получения катионного крахмала экструзионным методом с использованием эпоксидного модификатора» (договор с БРФФИ № Х15ЛИТ-030 от 13 марта 2015 г.).

## Список использованных источников

1. Андреев, Н. Р. Основы производства нативных крахмалов / Н. Р. Андреев. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 289 с.
2. Жушман, А. И. Модифицированные крахмалы / А. И. Жушман. – М.: Пищепромиздат, 2007. – 236 с.
3. Крахмал и крахмалопродукты / В. В. Литвяк [и др.]; под ред. Ю. Ф. Рослякова. – Краснодар: Изд. ФГБОУВПО «КубГУ», 2013. – 204 с.
4. Углеводы в пищевых продуктах / М. О. Полумбрик [и др.]. – Минск: ИВЦ Минфина, 2016. – 592 с.
5. Structural characteristics and flocculation properties of amphoteric starch / E. Lekniute [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol. 430. – P. 95–102.
6. Bendoraitiene, J. Preparation of high-substituted cationic starch in presence of organic bases / J. Bendoraitiene, R. Klimaviciute, A. Zemaitaitis // Starch-Starke. – 2012. – Vol. 64. – P. 696–703.
7. Cationic starch nanoparticles based on polyelectrolyte complexes / R. Rutkaite [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2012. – Vol. 50, N3. – P. 687–693.
8. Preparation, stability and antimicrobial activity of cationic cross-linked starch-iodine complexes / R. Klimaviciute [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2012. – Vol. 51, N5. – P. 800–807.
9. Adsorption of hexavalent chromium on cationic cross-linked starches of different botanic origins / R. Klimaviciute [et al.] // Journal of Hazardous Materials/ – 2010. – Vol. 181, N1–3. – P. 624–632.
10. Features of starch cationization by 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride / S. M. Butrim [et al.] // Food processing industry. – 2013. – N2. – С. 16–19.
11. Impact of extrusion process on the molecular weight characteristics of potato starch / V. V. Moskva [et al.] // Polysaccharides and polysaccharide-based advanced materials: from science to industry: 4<sup>th</sup> Epnoe International Polysaccharide Conference, Warsaw, Poland, 19–22 oct. 2015. – Warsaw, 2015. – P. 232.
12. Cationic starch flocculant obtained by extrusion process / E. Lekniute-Kyzike [et al.] // Baltic polymer symposium, Sigulda, Latvia, 6–18 sept. 2015. – Riga, 2015. – P. 111.

Поступила в редакцию 18.02.2016