УДК 664.2.059.225

Исследование процесса получения амилопектинового фосфатного крахмала

Соломина Лидия Степановна
кандидат технических наук
ВНИИ крахмалопродуктов – филиал ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова
140051, Московская область, Люберецкий район, п. Красково, ул. Некрасова, д. 11,
solominmitya@yandex.ru

Соломин Дмитрий Анатольевич
завудующий сектором
ВНИИ крахмалопродуктов – филиал ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова
140051, Московская область, Люберецкий район, п. Красково, ул. Некрасова, д. 11,
solominmitya@yandex.ru

Увеличение объемов производства модифицированных крахмалов, расширение их ассортимента на основе использования зернового и клубневого крахмалов, повышение импортозамещения являются актуальными задачами для крахмалопаточной отрасли. Одно из основных направлений повышения импортозамещения модифицированных крахмалов - разработка и внедрение на предприятиях отрасли новых технологий по производству крахмалофосфатов с повышенной вязкостью и стабильностью крахмальных клейстеров при механическом воздействии.

Исследовано влияние различных технологических факторов на изменение физико-химических свойств нативного амилопектинового крахмала при его экструзионной обработке в присутствии фосфоросодержащих реагентов. В качестве реагентов использовали триполифосфат натрия и гексаметафосфат натрия. Изучено влияние расхода реагентов, температуры обработки крахмала, частоты вращения шнеков на физико-химические свойства амилопектинового фосфатного крахмала. Определено, что наибольшую динамическую вязкость и водосвязывающую способность имели образцы амилопектинового фосфатного крахмала, полученные при температуре обработки крахмала 160…170°С и применении двух реагентов: триполифосфата натрия и гексаметафосфата натрия, расход которых составлял по 1,0% к массе сухих веществ крахмала. Проведены исследования по изучению влияния частоты вращения шнеков на свойства амилопектинового фосфатного крахмала. Рекомендована оптимальная частота вращения шнеков для получения высококачественного продукта. Показано, что дисперсии амилопектинового фосфатного крахмала устойчивы к механическим воздействиям (перемешиванию). Результаты исследований служат основой для разработки нормативной документации и внедрения технологии на предприятиях крахмалопаточной отрасли с целью увеличения объема выпуска модифицированных крахмалов отечественного производства и расширения их ассортимента.

Ключевые слова: амилопектиновый крахмал, экструзионная обработка, технологические факторы, физико-химические свойства

Несмотря на ежегодное увеличение объемов производства модифицированных крахмалов в крахмалопаточной отрасли, потребность в них покрывается более чем на 80% за счет импорта (Соломин, 2011; Лукин, 2012; Соломин, 2014). В 2013 г. доля импорта их на внутреннем рынке составляла 87,9%, в 2014 г. – 84,9%, в 2015 г. – 82,6%. Высокий уровень импорта модифицированных крахмалов обусловлен широким применением их в различных отраслях, в том числе в пищевой, медицинской, фармацевтической, текстильной, целлюлозно-бумажной, нефтяной промышленности в качестве стабилизаторов, загустителей, связующих и клеящих компонентов. Особенно большим спросом у российских потребителей пользуются эфиры крахмала, доля которых в общем объеме импорта модифицированных крахмалов составляет более 70%.

По способу применения модифицированные крахмалы подразделяются на крахмалы холодного и горячего набухания. Первые хорошо клейстеризуются в холодной воде и не требуют дополнительного нагревания для образования клейстера. Из общего объема импорта модифицированных крахмалов на долю крахмалов холодного набухания приходится в среднем около 40%. Крахмалы горячего набухания разводят

холодной водой и нагревают в виде суспензии при непрерывном перемешивании до образования клейстера, который в последующем используется в различных технологических процессах.

Увеличение объемов производства модифицированных крахмалов, расширение их ассортимента на основе использования зернового и клубневого крахмалов, повышение импортозамещения являются актуальными задачами для крахмалопаточной отрасли.

Цель работы – разработать технологический режим получения крахмалофосфатов методом экструзии с повышенной вязкостью и водосвязывающей способностью на основе амилопектинового крахмала.

Материалы и методы

К наиболее эффективным методам производства модифицированных крахмалов холодного набухания следует отнести метод экструзии. От традиционных процессов, применяемых в крахмалопаточной отрасли для влаготермической обработки нативного крахмала, экструзия крахмала отличается тем, что протекает при высоких значениях температуры, давления, напряжения сдвига, небольшом содержании влаги в сырье и в короткое время. Обработка крахмала методом экструзии в присутствии химических реагентов еще больше интенсифицирует производственный процесс и позволяет получить широкий ассортимент модифицированных крахмалов с разной растворимостью в холодной воде, вязкостью, набухаемостью, водосвязывающей и стабилизирующей способностью (Жушман, 2007; Соломин, 2012).

В настоящее время процессы обработки крахмала солями ортофосфорной и метафосфорной кислот широко используют в разных странах мира для получения фосфатных крахмалов (крахмалофосфатов). Присоединение фосфатных групп к мономерам полисахаридов крахмала, приводит к изменению реологических свойств крахмала, в том числе повышению вязкости клейстеров, водосвязывающей способности, устойчивости клейстеров к механическим воздействиям (перемешиванию) и т. д.

Одно из основных направлений повышения импортозамещения модифицированных крахмалов - разработка и внедрение на предприятиях отрасли новых технологий по производству крахмалофосфатов холодного набухания с повышенной вязкостью и стабильностью крахмальных клейстеров при и механическом воздействии. В крахмалопаточной отрасли крахмалофосфаты, получаемые методом экструзии, не выпускаются.

В качестве объекта исследования выбран амилопектиновый крахмал отечественного производства со следующими физико-химическими показателями: цвет – белый, массовая доля влаги – 13,3%; массовая доля золы – 0,13%; массовая доля протеина – 0,53%; содержание растворимых в холодной воде веществ – 0,4%; титруемая кислотность – 13,8 $см^3$ 0,1 н NaOH.

В качестве эфирообразующих реагентов использовали гексаметафосфат натрия с содержанием 70% P_2O_5 и триполифосфат натрия, содержащий 59,8% P_2O_5.

Исследования по применению одновременно двух фосфоросодержащих реагентов для получения крахмалофосфатов с повышенной вязкостью методом экструзии проводятся впервые.

В работе использованы, как общепринятые так и специальные методы оценки качества сырья и готовых продуктов. Физико-химические свойства готового продукта оценивали по следующим методикам: динамическую вязкость клейстеров – вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра Гепплера; степень растворимости крахмала в холодной воде – рефрактометрическим методом по ГОСТ 6034; углеводный состав водорастворимой фракции крахмала – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на анализаторе Bischoff; редуцирующие вещества – методом Бертрана; водосвязывающую способность 1 г фосфатного эфира крахмала – по методу Шоха (Рихтер, Аугустат, Ширбаум, 1975).

Опытные образцы крахмалофосфатов получали в цехе ВНИИ крахмалопродуктов на непрерывной экструзионной линии с использованием двухшнекового экструдера марки РЗКЭД-88. Проведенные ранее исследования по получению крахмалофосфата с применением гексаметафосфата натрия из картофельного крахмала показали, что процесс этерификации наиболее интенсивно протекает в щелочной среде (Соломина, Соломин, Варицев, 2016). В данной работе для создания щелочной среды и регулирования pH среды использовали 2-х нормальный раствор гидроокиси натрия. Методика приготовления опытных образцов

была следующей: раствор, содержащий расчетное количество фосфоросодержащих реагентов и гидроокиси натрия, перемешивали с крахмалом в смесителе. Массовая доля влаги смеси (крахмал-реагент) составляла 26%, pH смеси - 9,5). Влаготермомеханическую обработку смеси проводили при температуре 140...190°С, частоте вращения шнеков 125...145 мин$^{-1}$. Производительность экструдера составляла 160 кг/ч. Выпрессовывание продукта происходило через отверстия в матрице диаметром 4 мм. Образцы измельчали и просеивали через металлическую сетку с размером стороны квадратной ячейки 1 мм. Проведены исследования по изучению влияния технологических факторов, в том числе расхода реагентов, температуры экструзионной обработки, частоты вращения шнеков экструдера на свойства получаемых крахмалофосфатов. В опытах при изучении влияния гексаметафосфата и триполифосфата натрия на свойства крахмалофосфатов расход каждого реагента изменяли от 0 до 2% к массе сухих веществ (СВ) крахмала, температура обработки крахмала при этом составляла 160°С, частота вращения шнеков 135 мин$^{-1}$.

Результаты исследования и их обсуждение

Образование крахмалофосфатов происходит в результате образования новых связей при взаимодействии гидроксильных групп полисахаридных молекул крахмала с триполифосфатом и гексаметафосфатом натрия. Следствием этих реакций является изменение вязкости клейстеров и водоудерживающей способности готового продукта.

Экспериментально определено, что при увеличении расхода фосфоросодержащих реагентов до 1,0% к массе (СВ) крахмала показатели динамической вязкости и водосвязывающей способности исследуемых образцов повышаются и достигают максимального значения (Рисунки 1, 2). Увеличение расхода реагентов более 1,0% практически не оказывает существенного влияния на изменение вышеуказанных показателей. При получении крахмалофосфатов с гексаметафосфатом натрия эти показатели значительно выше, чем у образцов, полученных с использованием триполифосфата натрия. Наибольшую динамическую вязкость и водосвязывающую способность имели образцы, полученные при использовании одновременно двух реагентов: триполифосфата и гексаметафосфата натрия. Расход триполифосфата и гексаметафосфата натрия в количестве по 1,0% каждого реагента к массе СВ крахмала рекомендован для промышленного производства амилопектинового крахмалфосфата с наибольшей вязкостью и водосвязывающей способностью.

Важнейшим технологическим фактором экструзионного процесса является температура

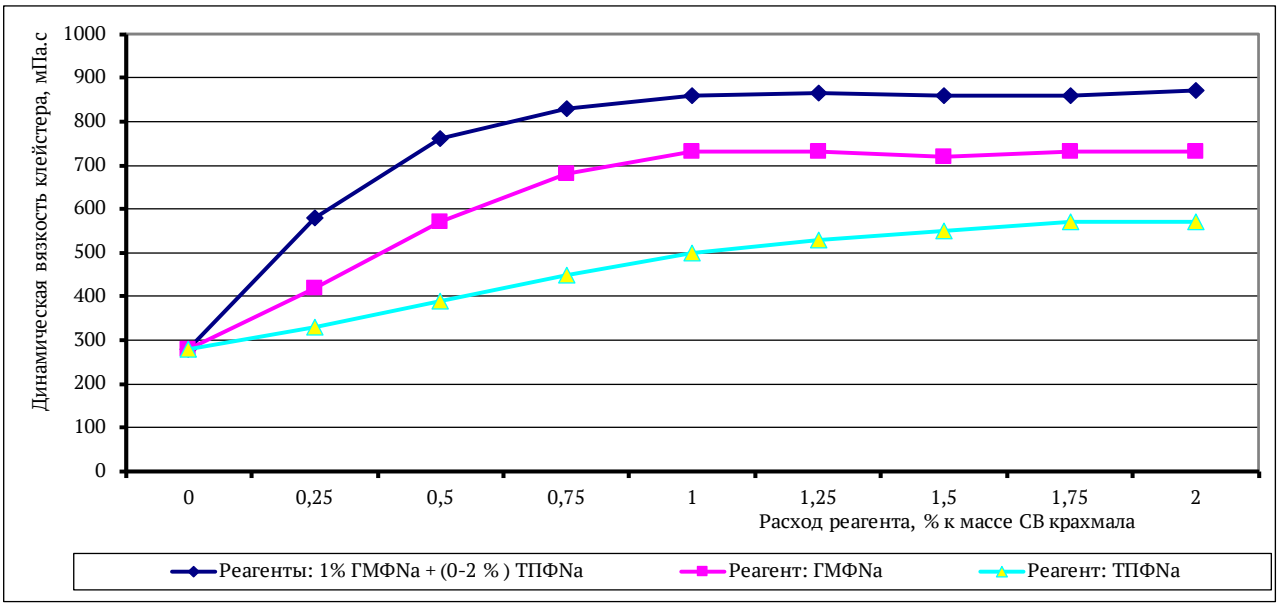

Рисунок 1. Влияние расхода реагентов на динамическую вязкость 3 %-ного клейстера амилопектинового крахмалофосфата.

обработки крахмала. Изучение влияния этого фактора на физико-химические свойства готового продукта дает возможность проанализировать химические процессы, протекающие при экструзионной обработке крахмала в присутствии фосфоросодержащих реагентов.

Для проведения экспериментов температуру обработки крахмала изменяли от 140 до 190°С с интервалом 10°С, расход реагентов – от 0,5 до 1,5% к массе СВ крахмала. Максимальная продолжительность пребывания крахмала в рабочей камере экструдера составляла 40 секунд. Качество полученных образцов оценивали по показателям динамической вязкости клейстеров, степени растворимости крахмала в холодной воде и содержанию в нем редуцирующих веществ.

При получении крахмалофосфатов методом экструзии протекают химические процессы,

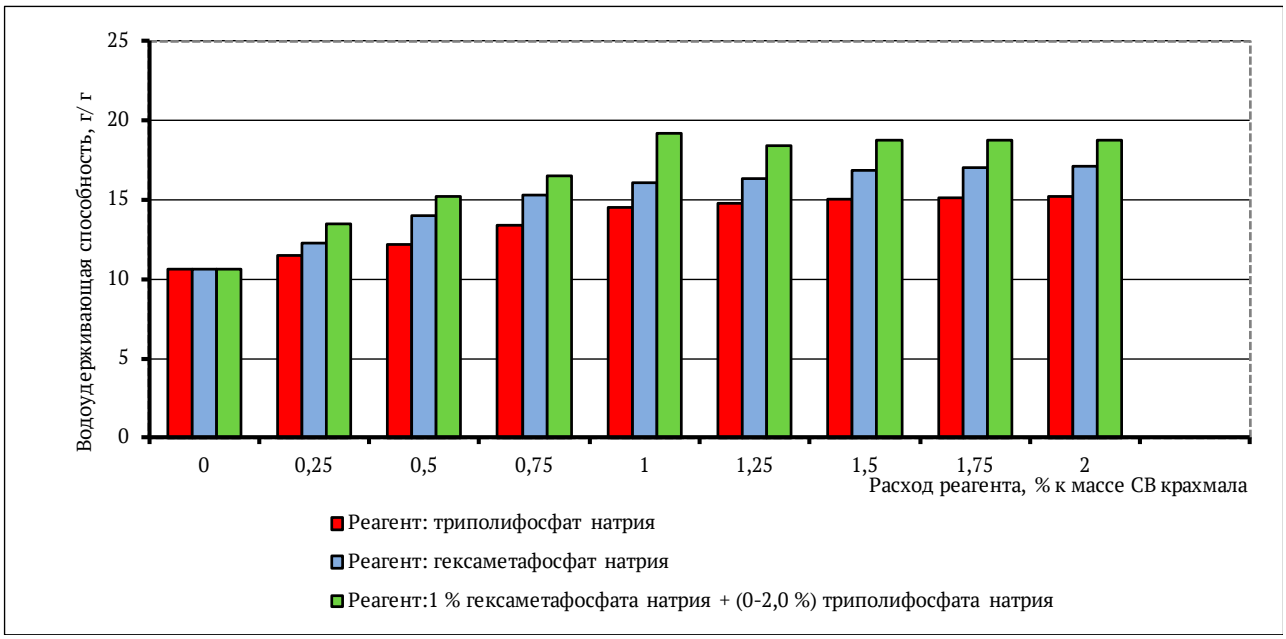

Рисунок 2. Влияние расхода реагентов на водоудерживающую способность экструзионного амилопектинового эфира крахмала (Т=160 С, pH = 9,5).

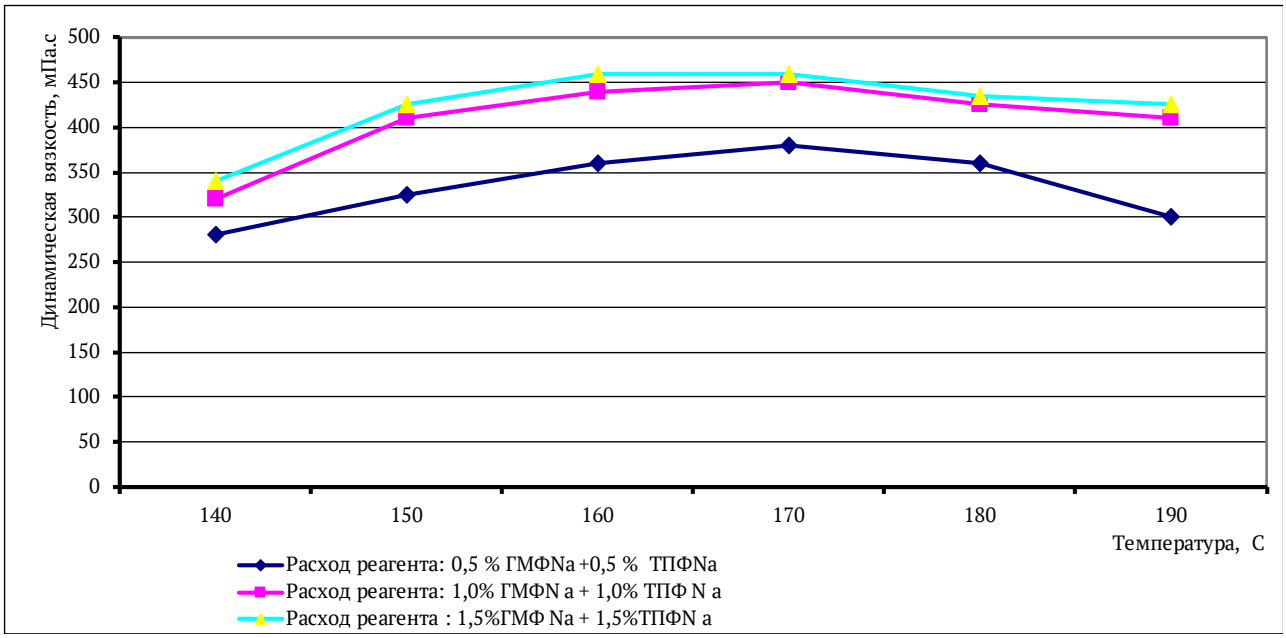

Рисунок 3. Влияние температуры экструзионной обработки на вязкость 3 % - ного щелочного клейстера амилопектинового экструзионного эфира крахмала (pH = 9,5).

ведущие к ослаблению и частичному разрушению водородных и гликозидных связей, изменению форм молекул и образованию новых связей. Следствием всех этих процессов является изменение реологических показателей, растворимости продукта, содержания редуцирующих веществ. Данные Рисунка 3 показывают, что с увеличением температуры обработки крахмала кривые вязкости клейстера проходят через максимум. Наибольшие показатели вязкости имеют образцы, полученные при температурах 160 и 170°С. Повышение динамической вязкости клейстеров исследуемых образцов свидетельствует об образовании новых связей в полисахаридных молекулах крахмала. Уменьшение вязкости клейстеров образцов, полученных при температуре 180 и 190°С, является следствием процесса расщепления полисахаридных молекул крахмала. Данные, представленные в Таблице 1, показывают, что с увеличением температуры экструзионной обработки показатели растворимости и содержания редуцирующих веществ в крахмалофосфате повышаются.

Повышение вышеуказанных показателей происходит за счет ослабления водородных связей полисахаридных молекул крахмала, которые удерживают мицеллярные структурные частицы и молекулы воды в связанном состоянии, а также вследствие реакции гидротермического расщепления, в результате которой образуются низкомолекулярные продукты, хорошо растворимые в холодной воде и обладающие редуцирующей способностью.

Исследования показали, что при экструзионной обработке амилопектинового крахмала в присутствии фосфоросодержаших реагентов и гидроокиси натрия происходит не только образование крахмалофосфатов, но и деполимеризация макромолекул крахмала с образованием частиц, легко переходящих в растворимое состояние.

Для изучения влияния частоты вращения шнеков при постоянстве остальных параметров на физико-химические свойства готового продукта были приготовлены образцы крахмалофосфатов с двумя реагентами: триполифосфатом и гексаметафосфатом натрия, расход каждого реагента во всех опытах составлял по 1,0% к массе СВ крахмала, температура экструзионной обработки крахмала – 160°С. Частоту вращения шнеков изменяли от 125 до 145 мин$^{-1}$ с интервалом 5 мин$^{-1}$. Качество полученных образцов оценивали по степени растворимости в холодной воде.

Экспериментально установлено, что с увеличением частоты вращения шнеков степень растворимости образцов в холодной воде уменьшается (Рисунок 4). С увеличением частоты вращения шнеков сокращается продолжительность обработки крахмала в рабочей камере экструдера, вследствие чего уменьшается деструкция полисахаридных молекул крахмала и соответственно степень растворимости продукта в холодной воде.

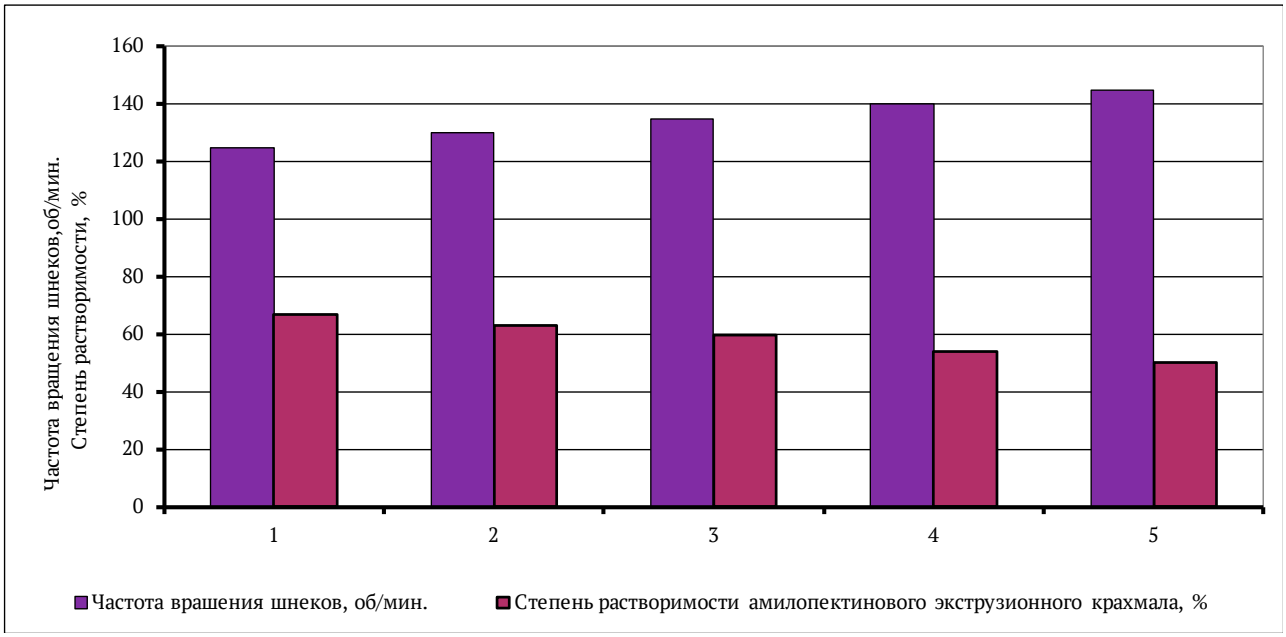

Рисунок 4. Влияние частоты вращения шнеков на растворимость эфира амилопектинового экструзионного крахмала (Расход реагента: 1 % ГМФ Na + 1 % ПФ Na).

Таблица 1
Влияние температуры обработки на степень растворимости амилопектинового крахмалофосфата и содержание в нем редуцирующих веществ

Показатели	Температура экструзионной обработки крахмала, °С					
	140	150	160	170	180	190
Степень растворимости в холодной воде, %	36	47	68	71	74	78
Содержание редуцирующих веществ, %	0,13	0,15	0,24	0,35	0,44	0,48

При частоте вращения шнеков 130...135 мин$^{-1}$ наблюдалось заполнение межвиткового объёма шнеков в зоне загрузки, нагрузка на двигатель не превышала установленные нормы, процесс протекал технологично, экструдат получался однородным. Указанный выше диапазон частоты вращения щнеков рекомендован для получения крахмалофосфатов в промышленных условиях.

Следовательно, изменяя температуру обработки, расход реагентов и частоту вращения шнеков можно получить крахмалофосфаты из амилопектинового крахмала с различными физико-химическими свойствами, в том числе с разной вязкостью, растворимостью в холодной воде, редуцирующей и водосвязывающей способностью.

Определен углеводный состав образца амилопектинового крахмалофосфата, полученного экструзионным методом при температуре обработки 160°С в присутствии двух реагентов: триполифосфата и гексаметафосфата натрия, расход которых составлял по 1,0% к массе СВ крахмала. Результаты исследования показали отсутствие в растворимых веществах моно- и дисахаридов и присутствие высокомолекулярных соединений, что свидетельствует об отсутствии глубокого расщепления полисахаридных молекул крахмала.

Исследовано влияние продолжительности перемешивания клейстера амилопектинового крахмалофосфата, полученного с двумя реагентами при температуре обработки 160°С, на его динамическую вязкость. Расходы триполифосфата натрия и гексаметафосфата натрия для получении опытных образцов составляли по 1,0% к массе СВ крахмала. Частота вращения мешалки для перемешивания клейстера составляла 300 мин$^{-1}$. Продолжительность перемешивания изменяли от 10 до 50 мин. Из данных Табл. 2 следует, что динамическая вязкость клейстера исследуемого образца при разной продолжительности перемешивания практически остается на одном уровне. Следовательно, клейстер амилопектинового крахмалофосфата устойчив к механическим воздействиям, то есть к перемешиванию.

По внешнему виду амилопектиновые крахмалофосфаты представляют собой мелкодисперсные однородные порошки белого или палевого цвета. Плотность массы этих продуктов, определенная при атмосферном давлении, колеблется в интервале 450-480 кг/м^3 в зависимости от степени измельчения продукта. Массовая доля влаги готового продукта составляет в среднем 7%.

Заключение

Таблица 2
Влияние продолжительности перемешивания на динамическую вязкость клейстера амилопектинового крахмалофосфата

Показатель крахмалофосфата	Продолжительность перемешивания клейстера, мин				
	10	20	30	40	50
Динамическая вязкость 3%-ного клейстера амилопектинового крахмалофосфата, мПа*с	450	440	432	440	440

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны научно обоснованные параметры производства амилопектинового крахмалофосфата холодного набухания с наибольшей динамической вязкостью и водосвязывающей способностью. Образцы крахмалофосфатов образуют клейстер в холодной воде, обладают повышенной вязкостью и водосвязывающей способностью по сравнению с амилопектиновым экструзионным крахмалом, полученным без реагента.

Показано, что наибольшую динамическую вязкость и водоудерживающую способность имели образцы крахмалофосфатов, полученные при температуре обработки крахмала 160…170 °С двумя реагентами: триполифосфатом и гексаметафосфатом натрия, расход которых составлял по 1,0% к массе СВ крахмала.

Результаты исследований свидетельствуют о протекании одновременно двух реакций: присоединения фосфатных групп к мономерам крахмала с образованием химических связей и реакции расщепления полисахаридных молекул крахмала.

Полученные результаты служат основой для разработки нормативной документации с последующим внедрением технологии амилопектинового крахмалофосфата на предприятиях крахмалопаточной отрасли. Организация производства этого продукта на крахмалопаточных предприятиях позволит увеличить объем выпуска модифицированных крахмалов отечественного производства, расширить их ассортимент и повысить импортозамещение.

Литература

[1] Соломин Д. А. О развитии крахмалопаточной отрасли в условиях рыночной экономики // Пищевая промышленность. 2011. № 9. С. 56–59.

[2] Лукин Д. Н. Современное состояние рынка крахмалопродуктов // Экономика, труд, управление в сельском хозяйстве. 2012. № 2. С. 71–74.

[3] Соломин Д. А. Развитие инновационных процессов в производстве крахмалопродуктов с учетом их импортозамещения // Сб. научных трудов 8-й Междунар. конф. молодых ученых и специалистов «Фундаментальные и прикладные исследования по безопасности и качеству пищевых продуктов». Видное: ФГБНУ «ВНИИТеК», 2014. С. 260–265.

[4] Жушман А. И. Модифицированные крахмалы. М.: Пищепромиздат, 2007. 236 с.

[5] Соломин Д. А. Эффективные методы производства крахмалопродуктов с применением экструзионной обработки // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Пути интенсификации производства и переработки сельскохозяйственной продукции в современных условиях». В 2 частях. Часть 2. Переработка сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов. Волгоград, 2012. С. 312-315.

[6] Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф. Избранные методы исследования крахмала. М.: Пищевая промышленность, 1975. 183 с.

[7] Соломина Л. С., Соломин Д. А., Варицев П. Ю. Расширение ассортимента эфиров крахмала холодного набухания // Хранение и переработка сельхозсырья. 2016. № 8. С. 20-23.

[8] Rodriquez-Marin M. L., Nuner–Santiago C., Wang Y.-J., Bello-Perer L. A. Physicochemical and structural characteristics of crosslinked banana starch using chree cross-linking reagents // Starch. 2010. 62. P. 530–537.

[9] Onofre F. O., Mender-Montealvo G., Wang Y.-J. Sustained release properties of cross-linked treatments corn starch with varung amylase contens in monolithic tablets // Starch. 2010. 62. P. 165–172.

[10] Whistler R. L. Microporous Granular Starch Matrix Compositions // U.S. Patent No 4985082. 1991.

Research of the Process of Receiving Amylopectin Phosphatic Starch

Lidiya S. Solomina
All-Russia Research Institute for Starch Products – a branch of the Federal Scientific Center for Food Systems named after V.M. Gorbatova,
11 Nekrasova St., Kraskovo, Luberetskiy district, Moscow region, 140051, Russian Federation.
e-mail: solominmitya@yandex.ru

Dmitry A. Solomin
All-Russia Research Institute for Starch Products – a branch of the Federal Scientific Center for Food Systems named after V.M. Gorbatova,
11 Nekrasova St., Kraskovo, Luberetskiy district, Moscow region, 140051, Russian Federation.
e-mail: solominmitya@yandex.ru

Increase in the production of the modified starches, expansion of their range based on the use of cereal and tuber starches, increase in import substitution are urgent tasks for starch syrup branch. One of the main trends for increasing in import substitution of modified starches is development and introduction at the enterprises of branch of new technologies for production of phosphatic starch having the increased viscosity and stability of starch pastes at mechanical influence. The influence of various technology factors on the change of physical and chemical properties of native amylopectin starch while its extrusion treatment at the presence of ether forming reagents is investigated. Threepolyphosphate and hexametaphosphate of sodium were usedas the reagents. It was studied the influence of reagents consumption, temperature of starch treatment, frequency of screw rotation on physical and chemical properties of amylopectin phosphatic starch. It was defined that the samples of amylopectin phosphatic starch received at 160 ... 170°C and with the usage of the two reagents, i.e. threepolyphosphate and hexametaphosphate of sodium had the highest dynamic viscosity and water connecting ability. The consumption of each reagent was 1,0% to the dry solids mass of the starch. It was studied the influence of frequency of screw rotation on properties of amylopectin phosphatic starch. The optimum rotation frequency of screws for receiving a high-quality product is recommended. It is shown that dispersions of amylopectin phosphatic starch are steady against mechanical effects (blending). The researching results are a basis for development of normative documentation and introduction of technology at the starch syrup plantsto increase domestic modified starches production, widen their range and bring down the import.

Keywords: amylopectin starch, extrusion processing, technology factors, physical and chemical properties

References

[1] Solomin D. A., Lukin D. N. O razvitii krahmalopatochnoj otrasli v usloviyah rynochnoj ehkonomiki [On the development of starch-treacle industry in a market economy]. Pishhevaya promyshlennost', 2011, no. 9, 56-59.

[2] Lukin D. N., Solomin D. A. Sovremennoe sostoyanie rynka krahmaloproduktov [Current state of starch market]. Ekonomika, trud, upravlenie v sel'skom khozyajstve, 2012, no. 2, 71–74.

[3] Solomin D. A., Lukin D. N. Razvitie innovacionnyh processov v proizvodstve krahmaloproduktov s uchetom ih importozameshcheniya [Development of innovative processes in the production of starch products with regard to their]. Sbornik nauchnyh trudov 8-j Mezhdunarodnoj konferencii molodykh uchenykh i specialistov «Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya po bezopasnosti i kachestvu pishchevykh produktov». Vidnoe: RRITP Publ., 2014, 260–265.

[4] Zhushman A. I. Modificirovannye krahmaly [Modified starches]. Moscow: Pishhepromizdat, 2007. 236 p.

[5] Solomin D. A., Usachev I. S. Effektivnye metody proizvodstva krahmaloproduktov s primeneniem ehkstruzionnoj obrabotki [Efficient methods of starch products production with application of extrusion processing]. Materialy Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii «Puti intensifikacii proizvodstva i

pererabotki selskohozjajstvennoj produkcii v sovremennyh uslovijah». Chapter 2. «Pererabotka selskohozjajstvennogo syrja i pishhevyh produktov». Volgograd, 2012, 312-315.

[6] Rikhter M., Augustat Z., Shirbaum F. Izbrannye metody issledovaniya krakhmala [Selected methods for the study of starch]. Moscow: Pishhevaya promyshlennost, 1975. 183 p.

[7] Solomina L. S., Solomin D. A., Varitsev P. Y. Rasshirenie assortimenta ehfirov krahmala holodnogo nabuhaniya [Widening the range of ether of cold swelling starch]. Khranenie i pererabotka selkhozsyrya, 2016, no. 8, 20-23.

[8] Rodriquez-Marin M. L., Nuner–Santiago C., Wang Y.-J., Bello-Perer L. A. Physicochemical and structural characteristics of crosslinked banana starch using chree cross-linking reagents. Starch. 2010. 62. P. 530–537.

[9] Onofre F. O., Mender-Montealvo G., Wang Y.-J. Sustained release properties of cross-linked treatments corn starch with varung amylase contens in monolithic tablets. Starch. 2010. 62. P. 165–172.

[10] Whistler R. L. Microporous Granular Starch Matrix Compositions. U.S. Patent No 4985082. 1991.