УДК 664.282

О ПОЛУЧЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАХМАЛОВ С ЗАДАННЫМИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ПРОДУКТОВ ЗДОРОВОГО ПИТАНИЯ

[1]В.В. Литвяк, [2]А.А. Заболотец, [1]Л.Б. Кузина, [3]А.И. Ермаков

[1]Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М.Горбатова» РАН, Коренёво, Россия

[2]Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию, Минск, Республика Беларусь

[3]Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Проведен подробный гранулометрический анализ нативных крахмалов разного ботанического происхождения: сорговый с размером гранул 3,5–21,7 мкм, пшеничный – 2,8–30,7 мкм, рисовый – 2,7–7,9 мкм, тритикалевый – 4,0–30,7 мкм, ржаной – 4,9–42,8 мкм, гороховый – 6,1–32,3 мкм, нутовый – 6,0–25,6 мкм, амарантовый – 0,5–1,5 мкм, ячменный – 3,0–21,4 мкм, тапиоковый – 2,8–31,2 мкм, овсяный – 3,96–14,91 мкм, картофельный – 7,7–60,0 мкм, кукурузный – 3,6–19,2 мкм, кукурузный высокоамилозный – 3,3–11,65 мкм, кукурузный высокоамилопектиновый – 4,26–18,26 мкм, пшеничный из сорта *«Щортандинская 95»* – 1,74–20,48 мкм, пшеничный из сорта *«Астана»* – 2,52–26,74 мкм, пшеничный из сорта *«Акмола-2»* – 2,43–26,22 мкм. На основании гранулометрического анализа нативного крахмала разработан инновационный, высокоэффективный, экономный и экологически безопасный способ целенаправленного изменения физико-химических свойств нативных крахмалов различного ботанического происхождения методом комбинаторики.

Ключевые слова: нативный крахмал разного ботанического происхождения, сканирующая электронная микроскопия, смешивание, комбинаторика, крахмальная гранула.

Abstract. A detailed granulometric analysis of various botanical origin native starches was carried out: sorghum with a granule size of 3,5–21,7 microns, wheat – 2,8–30,7 µm, rice – 2,7–7,9 µm, triticale – 4,0–30,7 µm, rye – 4,9–42,8 µm, pea – 6,1–32,3 µm, chickpea – 6,0–25,6 µm, amaranth – 0,5–1,5 µm, barley – 3,0–21,4 µm, tapioca – 2,8–31,2 µm, oat – 3,96–14,91 µm, potato – 7,7–60,0 µm, corn – 3,6–19,2 µm, corn high amylose – 3,3–11,65 µm, corn high amylopectin – 4,26–18,26 µm, wheat from the variety *«Shchortandinskaya 95»* – 1,74–20,48 µm, wheat from the variety *«Astana»* – 2,52–26,74 microns, wheat from the *«Akmola-2»* variety – 2,43–26,22 µm. Based on the granulometric analysis of native starch, an innovative, highly effective, economical and environmentally friendly method of purposefully changing the physicochemical properties of various botanical origin native starches has been developed using the combinatorial method.

Key words: native starch of various botanical origin, scanning electron microscopy, mixing, combinatorics, starch granule.

Согласно современным научным представлениям элементарной структурной частью нативного крахмала, которая одновременно заключает в себе все особенности молекулярного и надмолекулярного строения нативного крахмала является крахмальная гранула. Так в крахмальной грануле имеется информация о строении нативного крахмала:

1. Молекулярном – полимер, в котором мономеры (остатки α-D-глюкопиранозы) связаны α-(1→4)- и α-(1→6)-глюкозидными связями, образуя амилозу (полисахарид линейного строения) и амилопектин (полисахарид разветвленного строения);

2. Надмолекулярном – аморфно-кристаллической фазовой структуре (степени аморфности и кристалличности, а также особенностях строения кристаллитов по плотности упаковки полимерных цепей крахмалов:

- А-тип кристаллической структуры с элементарной ячейкой орторомбического вида с параметрами: a = 1,190 нм, $в$ = 1,770 нм, c = 1,052 нм, характерной для зернового нативного крахмала;
- В-тип кристаллической структуры с элементарной ячейкой гексагонального вида с параметрами: a = $в$ = 1,85 нм, c = 1,04 нм, характерной для клубневого нативного крахмала;
- С-тип кристаллической структуры, которая является комбинацией А- и В-типов кристаллических структур;
- V-тип кристаллической структуры – комплексы амилозы с липидами.

Именно из-за уникальной особенности крахмальной гранулы заключать в себе одновременно строение и свойства молекулярного и надмолекулярного уровней структурной организации крахмала крахмальную гранулу можно назвать квантом нативного крахмала. Так, в настоящее время квант (от лат. *quantum* – «сколько») – неделимая часть какой-либо величины в современной физике; общее название определённых порций энергии (квант энергии), момента количества движения (углового момента), его проекции и других величин, которыми характеризуют физические свойства микро-

(квантовых) систем. Понятие кванта основывается на представлении квантовой механики о том, что некоторые физические величины могут принимать только определённые значения (говорят, что физическая величина квантуется). В некоторых важных частных случаях эта величина или шаг её изменения могут быть только целыми кратными некоторого фундаментального значения – и последнее называют квантом.

Следует отдельно отметить, что особенности формирования крахмальной гранулы зависят от многих геоклиматических факторов (температуры окружающей среды, количества осадков, количества солнечных дней, плодородия почвы и т.д.), контролируются биохимически (специализированными ферментативными системами) и генетически (ДНК, РНК и экспрессией генов).

Таким образом, размер и форма крахмальных гранул – квантов нативного крахмала определяют (обуславливают) проявление физико-химических характеристик (свойств) нативного крахмала:

1. Общей молекулярной массой нативного крахмала (чем больше крахмальная гранула, тем больше общая молекулярная масса полимера).
2. Количество связанной влаги (чем больше крахмальная гранула, тем больше связанной влаги имеется в крахмале и наоборот).
3. Температуру клейстеризации (чем больше крахмальная гранула, тем меньше температура ее клейстеризации и наоборот).
4. Соотношение крахмальных фракций разветвленной фракции амилопектина и линейной амилозы (формирование крахмальной гранулы обусловлено взаимодействием линейных участков амилопектина друг с другом или с амилозой).
5. Реологические характеристики водно-крахмального клейстера (вязкость водно-крахмального клейстера обусловлена соотношением крахмальных фракций амилопектина и амилозы).

Основываясь на знаниях структурной организации нативного крахмала нами предложен оригинальный способ целенаправленного изменения физико-химических свойств без использования химических, физических и сочетанных модифицирующих факторов. Наша методика основывается на механическом смешивании нативных крахмалов с различным гранулометрическим составом с применением правила «креста» или «квадрата» (или «конверта») К. Пирсона.

Вначале получают нативный крахмал по известной стандартной технологии основанной на органических технологиях. Технология получения любого нативного картофельного крахмала включает следующие последовательно осуществляемые технологические операции: подготовка крахмалосодержащего сырья (клубней или зерна, или бобов) к переработке; измельчение крахмалсодержащего сырья (клубней или зерна, или бобов); извлечения нативного крахмала; максимально возможной очистки крахмальной суспензии; сгущении и обезвоживании крахмальной суспензии; сушки нативного крахмала; удаления металломагнитных примесей в нативном крахмале; фасовка нативного крахмала; упаковка нативного крахмала; маркировки нативного крахмала; транспортирование нативного крахмала потребителю или на склад готовой продукции.

В качестве сырья можно использовать любые крахмалосодержащие растения, качество которых соответствует действующим техническим нормативным правовым актам (ТНПА) в Республике Беларусь, государственным стандартам (ГОСТ) или техническим условиям (ТУ) в Российской Федерации. Так, комбинаторные крахмалы можно получать из следующих нативных крахмалов полученных по традиционной технологии:

1. Сорговый, получаемый из бессортовых (несортовых) растений сорго *Sorghum* по ТНПА, ТУ: размер гранул 3,5–21,7 мкм и средний размер 11,0 мкм.
2. Пшеничный, получаемый из бессортовых растений пшеницы *Tríticum* по ТНПА, ГОСТ 31935-2012: размер гранул 2,8–30,7 мкм и средний размер 12,4 мкм.
3. Рисовый, получаемый из бессортовых растений риса *Orýza* по ТНПА, ТУ: размер гранул 2,7–7,9 мкм и средний размер 5,3 мкм.
4. Тритикалевый, получаемый из бессортовых растений тритикале *Triticosecale* (амфидиплоид ржи *secale* и пшеницы *triticum*) по ТНПА, ТУ: размер гранул 4,0–30,7 мкм и средний размер 13,2 мкм.
5. Ржаной, получаемый из бессортовых растений ржи *Secále* по ТНПА, ТУ: размер гранул 4,9–42,8 мкм и средний размер 21,2 мкм.
6. Гороховый, получаемый из бессортовых растений гороха *Písum* по ТНПА, ТУ: размер гранул 6,1–32,3 мкм и средний размер 20,4 мкм.
7. Нутовый, получаемый из бессортовых растений нута *Cicer arietinum* по ТНПА, ТУ: размер гранул 6,0–25,6 мкм и средний размер 14,8 мкм.

8. Амарантовый, получаемый из бессортовых растений амаранта *Amaránthus* по ТНПА, ТУ: размер гранул 0,5–1,5 мкм и средний размер 1,1 мкм.
9. Ячменный, получаемый из бессортовых растений ячменя *Hordeum* по ТНПА, ТУ: размер гранул 3,0–21,4 мкм и средний размер 10,9 мкм.
10. Тапиоковый, получаемый из бессортовых растений маниоки *Mánihot* по ТНПА, ТУ: размер гранул 2,8–31,2 мкм и средний размер 10,6 мкм.
11. Овсяный, получаемый из бессортовых растений овса *Avéna* по ТНПА, ТУ: размер гранул 3,96–14,91 мкм и средний размер 7,39 мкм.
12. Картофельный, получаемый из бессортовых растений картофеля *Solanum tuberosum* L. по ТНПА, ГОСТ Р 53876-2010: размер гранул 7,7–60,0 мкм и средний размер 21,7 мкм.
13. Кукурузный, получаемый из бессортовых растений кукурузы *Zéa máys* по ТНПА, ГОСТ 32159-2013: размер гранул 3,6–19,2 мкм и средний размер 9,8 мкм.
14. Кукурузный высокоамилозный, получаемый из гибридных растений кукурузы *Zéa máys* по ТНПА, ТУ: размер гранул 3,3–11,65 мкм и средний размер 7,11 мкм.
15. Кукурузный высокоамилопектиновый, получаемый из гибридных растений кукурузы *Zéa máys* по ТНПА, ГОСТ 32159-2013: размер гранул 4,26–18,26 мкм и средний размер 9,94 мкм.
16. Гречишный, получаемый из бессортовых растений гречихи *Fagopýrum* по ТНПА, ТУ.
17. Банановый, получаемый из бессортовых растений бананов (зеленых) *Músa* по ТНПА, ТУ.
18. Пшеничный, получаемый из растений пшеницы *Tríticum* сорта *«Щортандинская 95»* по ТНПА, ТУ: размер гранул 1,74–20,48 мкм и средний размер 7,05 мкм.
19. Пшеничный, получаемый из растений пшеницы *Tríticum* сорта *«Астана»* по ТНПА, ТУ: размер гранул 2,52–26,74 мкм и средний размер 8,30 мкм.
20. Пшеничный, получаемый из растений пшеницы *Tríticum* сорта *«Акмола-2»* по ТНПА, ТУ: размер гранул 2,43–26,22 мкм и средний размер 8,11 мкм.

Важным подготовительным этапом предлагаемой методики является тщательная гранулометрическая оценка имеющихся нативных крахмалов при помощи световой микроскопии или сканирующей электронной микроскопии.

Основываясь на результатах гранулометрического анализа нативных крахмалов осуществляется перевод среднего размера крахмальных гранул в проценты:

–за 100% принимают наибольший размер крахмального зерна, существующий в природе – крахмальное зерно картофельного крахмала размером 200 мкм или

–за 1% принимают наименьший размер крахмального зерна, существующий в природе – крахмальное зерно амарантового крахмала размером 1 мкм.

<u>Вариант №1. Графическое или геометрическое выражение правила «креста»</u> [1]. Требуемый средний размер крахмальных гранул в % (C) пишут в месте пересечения двух линий (в центре), а имеющиеся у нативных крахмалов средние размеры крахмальных гранул в % (A и B) – у концов обеих линий слева (нативный крахмал с большим средним размером крахмальных гранул в % (A) – сверху, а нативный крахмал с меньшим средним размером крахмальных гранул в % (B) – снизу). На каждой линии вычитают одно стоящее на ней из другого (меньшее вычитают из большего) и разность записывают у свободного конца той же линии (X_A и X_B). Полученные числа, расположенные справа – вверху и внизу, указывают, сколько весовых частей каждого из нативных крахмалов с известным средним размером крахмальных гранул в % следует взять, чтобы получить нативный крахмал с требуемым средним размером крахмальных гранул в %. Графическое или геометрическое выражение правила «креста» можно выразить следующим образом (1):

$$\begin{matrix} A & & & & X_A \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & C & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ B & & & & X_B \end{matrix} \qquad (1),$$

где $C - B = X_A$;
$A - C = X_B$;
при: $A > C$ и $B < C$.

<u>Вариант №2. Математическое или алгебраическое выражение правила «креста»</u> [1, 2]. Правило «креста» можно выразить не только графически (геометрически) в виде креста, но и математически (алгебраически) в виде простой системы уравнений (2):

$$\begin{cases} C - B = X_A; \\ A - C = X_B; \\ C < A, \\ C > B \end{cases} \qquad (2),$$

где C – необходимый (конечный) средний размер крахмальных гранул в %;
A – средний размер крахмальных гранул первого нативного крахмала ($A > C$), %;
B – средний размер крахмальных гранул второго нативного крахмала ($B < C$), %;
X_A – количество первого нативного крахмала, г или вес. ч.;
X_B – количество второго нативного крахмала, г или вес. ч.

Вариант №3. Выражение правила «креста» в виде квадрата К. Пирсона [3].
Чертим квадрат и разбиваем его на 9 частей:

Заполняем квадрат исходя из имеющихся данных следующим образом:

A	$m_к/X_C = k$	X_A
$m_к = m_A + m_B$	C	$X_A + X_B = X_C$
B	$X_A \cdot k = m_A$ $X_B \cdot k = m_B$	X_B

где X_C – сумма X_A и X_B;
$m_к$ – необходимая масса крахмальной смеси с искомым средним размером крахмальных гранул, г или кг или т;
k – коэффициент;
m_A – необходимая масса нативного крахмала с большим средним размером крахмальных гранул, г или кг или т;
m_B – необходимая масса нативного крахмала с меньшим средним размером крахмальных гранул, г или кг или т;

Следует отдельно отметить, что правило «креста» основывается на пропо́рции (лат. *proportio* «соразмерность, выравненность частей; определённое соотношение частей между собой») – равенство отношений двух и более пар чисел.

Далее осуществляют количественный отбор (дозирование) нативных крахмалов, их загрузка в реактор-смеситель.

В реакторе-смесители проводят механическое смешивание нативных крахмалов в течение 3 минуты при скорости вращения мешалки 2,0 $с^{-1}$.

После этого полученный комбинаторный нативный крахмал с улучшенными органолептическими и физико-химическими свойствами подают на конвейер для удаления металломагнитных примесей, затем осуществляют последовательно фасовку, упаковку, маркировку и транспортирование готового продукта.

Пример: «Комбинаторный картофельно-амарантовый крахмал со средним размером гранул 1,69 мкм» (за точку отсчёта принимается максимальный известный размер нативного крахмала – 200 мкм гранулы картофельного крахмала).

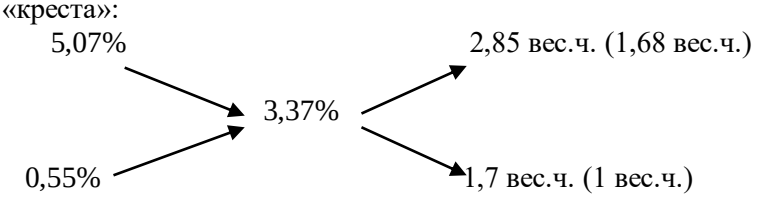
Выделяют нативный картофельный крахмал (бессортовой) со средним размером крахмальных гранул 21,7 мкм и нативный амарантовый крахмал со средним размером крахмальных гранул 1,1 мкм, в результате подготовки к переработке и измельчении крахмалсодержащего сырья (клубней картофеля), извлечения крахмала, обезвоживании, сушки, удаления металломагнитных примесей, фасовки, упаковки, маркировки и транспортировании крахмала.

Переводят средний размер крахмальных гранул в проценты: за 100% принимают наибольший размер крахмального зерна, существующий в природе – крахмальное зерно картофельного крахмала размером 200 мкм:

1. Составляют 1-ю пропорцию: 200 мкм – 100% = 1,69 мкм – x_1%, отсюда x_1 = 1,69·100/200 = 3,37%. Таким образом, процентное содержание необходимого среднего размера крахмальных гранул комбинаторного крахмала составит 3,37%.

2. Составляют 2-ю пропорцию: 200 мкм – 100% = 21,7 мкм – x_1%, отсюда x_1 = 21,7·100/200 = 5,07%. Таким образом, процентное содержание среднего размера крахмальных гранул картофельного крахмала составит 5,07%.
3. Составляем 3-ю пропорцию: 200 мкм – 100% = 1,1 мкм – x_2%, отсюда x_2 = 1,1·100/200 = 0,55%. Таким образом, процентное содержание среднего размера крахмальных гранул амарантового крахмала составит 0,55%.

Затем осуществляют теоретическое моделирование комбинаторного нативного крахмала с использованием правила «креста»:



Требуемый средний размер гранул нативного картофельного крахмала в процентах 3,37% указывают в месте пересечения двух линий (в центре), а имеющиеся средние размеры гранул смешиваемых сортов нативного крахмала в процентах – у концов обеих линий слева (картофельного со средним размером крахмальных гранул в процентах 5,07% – сверху, амарантового со средним размером гранул в процентах 0,55 – снизу). На каждой линии вычитают одно стоящее на ней из другого (3,37 – 0,55 = 2,85; 5,07 – 3,37 = 1,7) и разность записывают у свободного конца той же линии.

Проведем математическое сокращение приняв за 1 вес.ч. наименьший полученный результат – 1,7 вес.ч. Тогда наибольший полученный результат составит – 2,85/1,7 = 1,68 вес.ч.

Полученные числа (1,68 и 1) – расположенные справа – вверху и внизу соответственно, указывают сколько весовых частей каждого крахмалов с известным средним размером гранул следует взять, чтобы получить комбинаторный нативный крахмал с требуемым средним размером крахмальных гранул – 1,69 мкм.

Таким образом, для получения нативного комбинаторного крахмала с органолептическими и физико-химическими свойствами, соответствующими нативному крахмалу со средним размером гранул 1,69 мкм, необходимо взять 1 вес.ч. нативного амарантового крахмала со средним размером крахмальных гранул 1,1 мкм и 1,68 вес.ч. нативного картофельного крахмала со средним размером крахмальных гранул 21,7 мкм.

Далее осуществляют количественный отбор (дозирование) картофельного и амарантового крахмалов, их загрузка в реактор-смеситель. В реактор-смеситель подают нативный картофельный крахмал и нативный амарантовый в соотношении 1 : 1,68.

В реакторе-смесителе проводят механическое смешивание нативных крахмалов в течение 3 минут при скорости вращения мешалки 2,0 $с^{-1}$.

После этого полученный комбинаторный нативный крахмал с улучшенными органолептическими и физико-химическими свойствами подают на конвейер для удаления металломагнитных примесей, затем осуществляют последовательно фасовку, упаковку, маркировку и транспортирование готового продукта.

Таким образом, нами предложен инновационный, высокоэффективный, экономный и экологически безопасный способ получения комбинаторных нативных картофельных крахмалов, обладающих универсальными (легко изменяемыми в зависимости от требований потребителей) органолептическими и физико-химическими свойствами. Основными преимуществами предлагаемой технологии является, прежде всего, простота, доступность применяемого технологического оборудования (дополнительно требуется только реактор-смеситель для механического смешивания), исключения использования в технологическом процессе модифицирующих факторов, а также экологическая безопасность производства.

Список литературы

1. Мухаметзянова, Р.Г. Методика решения задач на растворы с применением правила креста (конверт Пирсона) // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы подготовки специалистов для предприятий атомной отрасли» / НИЯУ МИФИ. – 2017. – С. 188-192.
2. Бурыкина, О.В. Приготовление растворов и определение их концентрации: методические указания по дисциплине "Общая и неорганическая химия" // О.В. Бурыкина, Ф.Ф. Ниязи / Курск, ЮЗГУ. – 2015. – 22 с.
3. Агеева, Л.Д. Растворы. Способы приготовления растворов: учебное пособие // Л.Д. Агеева, С.А. Безрукова/ Северск, СТИ НИЯУ МИФИ. – 2017. – 45 с.