

## МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРАХМАЛА АМАРАНТА

Е.И. Алексеева

ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», Минск, Республика Беларусь

### Введение

Одним из путей повышения качества продуктов питания и совершенствования структуры питания населения является введение в рацион новых нетрадиционных видов растительного сырья, содержащих в своем составе сбалансированный комплекс белков, липидов, углеводов, минеральных веществ, витаминов, обладающих высокими питательными, вкусовыми, лечебно-профилактическими свойствами и технологичных при переработке.

По совокупности функциональных, технологических, медико-биологических, экономических и других аспектов зерно амаранта превосходит многие традиционные культуры.

Основной целью исследований являлось научное обоснование и разработка процесса переработки зерна амаранта на крахмал, изучение его термодинамических характеристик, для использования его в качестве пищевой добавки (пластификатора) в продуктах питания.

Для промышленного производства крахмала большое значение имеет морфологические особенности крахмальных зерен перерабатываемого крахмалсодержащего сырья. Форма и размеры крахмальных зерен существенно влияют на выбор способа извлечения крахмала из растительного сырья [1].

### Методы исследований

Объектами исследований служили сорта амаранта белосемянного Сэм, Кизлярец и Крепыш видовой принадлежности (*Amaranthus hypochondriacus*). Данные сорта характеризуются относительно невысоким стеблем до 80 см, прямостоячей метелкой и почти одновременными сроками созревания (примерно 80-90 дней), что существенно для сельскохозяйственного возделывания и уборки урожая.

### Процесс переработки зерна амаранта на крахмал

Переработку зерна амаранта на крахмал проводили на лабораторной установке «завод на столе» по сернисто-кислотному способу.

Зерно амаранта замачивали в 0,4% растворе пиросульфита натрия в течении 48 часов при температуре 45-50<sup>0</sup>С в стеклянных банках. Для поддержания стабильной температуры замочного реагента банки помещали в сушильный шкаф, содержимое банок периодически встряхивали. Соотношение зерна и раствора пиросульфита натрия составляло 1:4.

Экстракт отделяли от зерна на капроновом сите №70, а затем добавляли 100 мл теплой воды и измельчали в блендере «Ufesa» в течении 8 мин. Выделение из измельченной массы мезги и промывку мезги от свободных зерен крахмала осуществляли на капроновом сите №70 восьмикратно, используя на каждую промывку 100 мл воды с температурой 35-40<sup>0</sup>С. Промытую мезгу высушивали и определяли в ней массовую долю сухих веществ и крахмала.

Для разделения белково-крахмальной суспензии использовали центрифугу «Janetzki» К70. Процесс отделения белка и растворимых веществ от крахмала исследовали при частоте вращения ротора 1500, 3000 и 4000 об/мин.

Продолжительность обработки суспензии крахмала и белка в поле центробежных сил составляла 5 мин при 4000 и 3000 об/мин и 8 мин при 1500 об/мин. При 1500 об/мин разделения на крахмальную и белковую фракции не происходило, суспензия не сгущалась; при 3000 об/мин формировался неплотный осадок, фильтрат имел высокую концентрацию сухих веществ. При 4000 об/мин происходило сгущение суспензии и

разделение осадка на белковую и крахмальную фракции. Верхний слой (глютен) отделяли от слоя крахмала с помощью шпателя, а оставшийся в центрифужном стакане крахмал разводили теплой водой, полученную суспензию центрифугировали.

После третьего отделения глютена от крахмала, осадок крахмала разводили теплой водой в суспензию и обезвоживали под вакуумом на воронке Бюхнера. Обезвоженный крахмал высушивали в сушильном шкафу при температуре 45-48<sup>0</sup>С и определяли в нем массовую долю сухих веществ и белка.

Глютен, полученный при каждой очистке крахмала, находящегося в пробирке, объединяли и высушивали при температуре 60<sup>0</sup>С, взвешивали и определяли в нем массовую долю сухих веществ и крахмала. Жидкий экстракт и процессовую взвешивали и по рефрактометру УРЛ- 1 определяли содержание сухих веществ в них.

Выход сухих веществ получаемых продуктов, определяли как, отношение массы абсолютно сухих веществ крахмала, мезги, глютена, экстракта и процессовой воды к массе абсолютно сухих веществ навески зерна поступающего на замачивание, выраженное в процентах, по следующей формуле:

$$V = \frac{P * 100}{N}, \text{ где} \quad (1)$$

V – выход продукта из сырья, %;

P – масса сухих веществ полученного продукта, г;

N – масса сухих веществ навески сырья, взятого для переработки, г.

Результаты переработки зерна амаранта на крахмал по сернисто-кислотному способу приведены в таблице 1.

Таблица 1- Результаты переработки зерна амаранта на крахмал по сернисто-кислотному способу

Экстракт	Мезга		Глютен		Крахмал		Процессовая вода	
	Выход, % к СВ зерна	Выход, % к СВ зерна	Выход, % к СВ зерна	Массовая доля крахмала, % на СВ глютена	Выход, % к СВ зерна	Массовая доля белка, % на СВ крахмала	Выход, % к СВ зерна	Массовая доля крахмала, % на СВ
11,6	17,6	24,9	24,5	51,8	41,9	0,78	4,4	27,3

### Исследование термодинамических характеристик желатинизации крахмалов амаранта

Термодинамические характеристики процесса желатинизации крахмалов изучали с использованием высокочувствительного дифференциального сканирующего микрокалориметра ДАСМ-4 в разбавленных (0,3-0,5%) водных дисперсиях крахмалов, в интервале температур 20-120 °С при скорости нагрева 2 °С/мин и избыточном давлении 2,5 бар. Образцом сравнения служила бидистиллированная вода. Шкала избыточной теплоемкости для каждого эксперимента калибровалась с помощью эффекта Джоуля-Ленца. При выбранных условиях эксперимента не было необходимости в учете термического запаздывания и наличия образца в ячейке [2]. Типичная ДСК-термограмма водной дисперсии крахмала представлена на Рис. 1, где приведены основные параметры, характеризующие процесс плавления (желатинизации) кристаллических ламелей, при избытке воды.

Известно, что для синтетических полимеров и биополимеров, таких как белки, крахмалы с различной полиморфной структурой, существует связь между структурой и термодинамическими характеристиками денатурации или плавления. Это позволяет применять метод ДСК для определения особенностей строения крахмальных гранул с различным содержанием амилозы. В условиях низких концентраций крахмальных дисперсий (0,3-0,5%) температура плавления кристаллических структур крахмала не

зависит от скорости нагрева в диапазоне скоростей от 0,25 до 2,0 К/мин [2]. Это говорит о том, что плавление кристаллических ламелей не сопровождается процессами рекристаллизации и реорганизации и позволяет в первом приближении считать желатинизацию крахмалов квази-равновесным процессом [3,4].

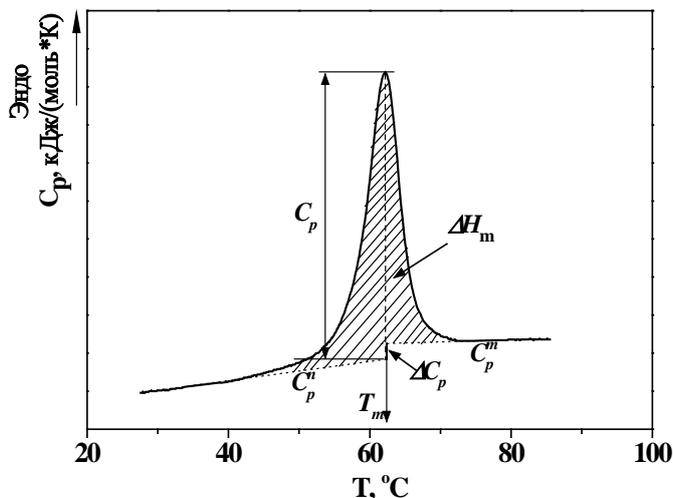


Рисунок 1 – Типичная ДСК-термограмма желатинизации водной дисперсии крахмала в условиях избытка воды

Такое допущение позволяет проводить корректное описание процесса желатинизации крахмалов, определять термодинамические параметры плавления кристаллических ламелей и использовать эти параметры для описания структуры нативных гранул крахмалов. Симметричность ДСК-термограммам, независимость параметров плавления от скорости нагрева и концентрации крахмалов позволяет описывать процесс плавления кристаллических ламелей для крахмалов в рамках одностадийной модели, т.е. как переход между двумя состояниями – упорядоченным и расплавленным. С помощью этой модели можно определить параметр кооперативности процесса плавления, т.е. минимальную последовательность повторяющихся звеньев в цепи, переходящую как целое из упорядоченного состояния в расплавленное [3]. ДСК-термограммы водных дисперсий из крахмалов амаранта сортов Сэм, Крепыш и Кизлярец представлены на рис.3.

Температура плавления кристаллических ламелей (температура желатинизации) ( $T_m$ ) определяли как температуру максимума на термограмме. Изменение теплоемкости при плавлении кристаллических ламелей ( $\Delta C_p$ ) определяли путем линейной экстраполяции теплоемкостей нативного  $C_p^n$  и расплавленного  $C_p^m$  состояний до температуры плавления  $T_m$  и рассчитывали как  $\Delta C_p = C_p^m - C_p^n$ . Значение энтальпии плавления  $\Delta H_m$  было определено как площадь под пиком на графике зависимости избыточной теплоемкости от температуры. Средние значения термодинамических параметров были определены с использованием трех измерений при уровне значимости 95%. Расчет энтальпии плавления (желатинизации) проводили на мономерное звено полисахаридов крахмала ( $162 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Экспериментальная ошибка определения величины  $T_m$  составила  $\pm 0,1 \text{ К}$ , для величин  $\Delta H_m$  и  $\Delta C_p$  экспериментальная ошибка составила  $\pm 5\%$  от определяемой величины.

Для оценки параметра кооперативности и толщины кристаллических ламелей в гранулах крахмалов использовалась одностадийная модель плавления [5]. Значения энтальпии Вант-Гоффа ( $\Delta H^{vH}$ ), параметра кооперативности плавления ( $v$ ) и толщины кристаллических ламелей ( $L_{крл}$ ) были рассчитаны согласно уравнениям (2-4):

$$\Delta H^{vH} = 2T_m R^{1/2} (C_p - 0.5 \cdot \Delta C_p)^{1/2} \quad (2)$$

$$v = \Delta H^{vH} / \Delta H_m \quad (3)$$

$$L_{крл} = 0,35 \cdot v \quad (4),$$

где  $T_m$  - температура максимума теплоемкости на термограмме (температура плавления);  
 $C_p$  - значение максимума избыточной теплоемкости;  
 $\Delta C_p$  - разность между теплоемкостями нативного и расплавленного состояния в точке максимума теплоемкости;  
 $\Delta H_m$  - экспериментальная энтальпия плавления кристаллических ламелей. При оценке  $L_{крл}$  учитывалось, что проекция одного мономера глюкозы на ось двойной спирали составляет 0,35 нм [6, 7].

#### Результаты и обсуждение

С помощью электронного сканирующего микроскопа были сделаны микрофотографии крахмальных зерен амаранта (рис. 2) и изучен их морфологический состав (таблица 2).

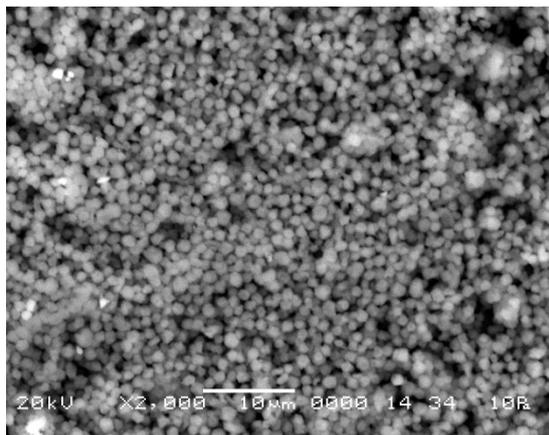


Рисунок 2 – Электронная микрофотография зерен крахмала амарантового нативного

Анализ ДСК-термограмм (табл.3) показал, что температура плавления кристаллических ламелей ( $T_m$ ) для крахмалов из трех сортов амаранта одинакова в пределах ошибки эксперимента. Тоже самое можно сказать и о толщине кристаллических ламелей ( $L_{крл}$ ). Значения величины  $L_{крл}$  хорошо согласуются с известными данными для крахмалов из других источников (пшеница, кукуруза и другие культуры) [7, 8]. Предполагается, что различия в величине энтальпии плавления ( $\Delta H_m$ ) для трех исследованных крахмалов можно объяснить изменением степени кристалличности крахмальных гранул.

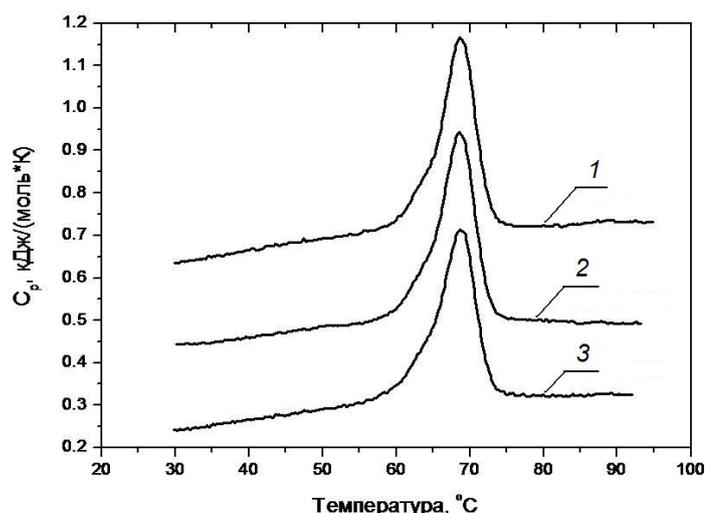
Таблица 2- Морфологическая характеристика зерен крахмала амарантового нативного

Общая информация	
Обработано изображений	1
Полная рабочая площадь	3054.58516 кв.мкм
Общее количество объектов	215
Информация о классах	
Параметры	Значение
Количество классов	7
Площадь классифицируемых объектов	285,061678 мкм <sup>2</sup>
Классифицировано объектов	215
Класс с максимальным количеством объектов	3
Среднеарифметическое (Площадь)	1,32586827 мкм <sup>2</sup>
Среднеарифметическое (Длина)	1,42762677 мкм
Среднеарифметическое (Ширина)	1,24641642 мкм
Среднеарифметическое (Среднего диаметра Фере)	1,31844589 мкм
Эксцесс (Среднего диаметра Фере)	3,01245262
Ассиметричность (Среднего диаметра Фере)	0,2758
Минимум (Среднего диаметра Фере)	0,7475
Максимум (Среднего диаметра Фере)	1,96809537

Среднеарифметическое (Фактор формы)	0,9329
Среднеарифметическое (Диаметр описанной окружности)	1,43331439 мкм
Среднеквадратичное отклонение (Диаметр описанной окружности)	0,0155
Распределение гранул по размерам	Моно-модальное
Форма гранул	Многогранная

Таблица 3 - Термодинамические параметры желатинизации крахмальных гранул из различных сортов амаранта

Сорт амаранта	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{кДж/моль}$	$L_{крл}$
Крепыш	68,7	2,6	5,2
Сэм	68,7	2,9	5,0
Кизлярец	68,6	3,0	4,8
Среднее			$5,0 \pm 0,2$



Сэм (1), Кизлярец (2) и Крепыш (3)

Рисунок 3 – ДСК-термограммы желатинизации водных дисперсий амарантовых крахмалов

### Выводы

Моделью технологического процесса получения крахмала на лабораторной установке «завод на столе» по сернисто-кислотному способу служил процесс получения крахмала из кукурузы, с измененными технологическими параметрами:

- соотношение зерна и раствора пиросульфита натрия при замачивании составляло 1:4;
- применяли восьмикратная промывка крахмало-белковой суспензии на капроновом сите №70;
- сгущение крахмальной суспензии и отделение осадка на белковую и крахмальную фракции происходило при 4000 об/мин.

Полученный крахмал амаранта представляет собой белый кристаллический порошок.

Анализ микроструктуры крахмала амаранта различных сортов выявил их однородность, заключающуюся в одинаковых гранулометрических и формометрических характеристиках крахмальных зерен.

Гранулы крахмала амаранта имеют многогранную угловатую форму, размер гранул очень мал от 0,8 до 3,0 мкм и довольно однородны по размеру. Маленькие размеры гранул определяют качественные показатели крахмала амаранта: средняя степень набухаемости по сравнению с крахмалами из других зерновых культур, повышенная водоудерживающая способность, высокая растворимость [9].

Термодинамические характеристики крахмалов, из трех сортов амаранта (Крепыш, Кизлярец и Сэм) (рис.3), характеризуют их способность к желатинизации при невысоких температурах, что важно при использовании в пищевых системах, где нежелательна высокая температура обработки.

Вышеперечисленные качественные показатели и термодинамические характеристики являются определяющими при выборе крахмала из амаранта для использования в пищевых продуктах.

#### Список литературы

1. Андреев Н.Р. Основы производства нативных крахмалов / Н.Р. Андреев. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 289 с.
2. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров; Ленинград, Химия.- 1990. с. 134-154.
3. Danilenko A.N., Shtykova Ye.V., Yuryev V.P. Equilibrium and cooperative unit of the process of melting of native starches with different packing of the macromolecule chains in the crystallites//Biophysics (in Russian).- 1994.- 39- P. 427-432.
4. Shiotsubo T., Takahashi K. Differential Thermal Analysis of Potato Starch Gelatinization//Agricultural and Biological Chemistry. - 1984.- 48(1) - P. 9-17,
5. Privalov P.L., Potekhin S.A., Scanning Microcalorimetry in studying temperature-induced changes in proteins//Methods in Enzymology.- 1986.- 131- P. 4-51.
6. Imberty A., Chanzy H., Perez S., Buleon A., Tran V. The double helical nature of the crystalline part of A-starch//Journal of Molecular Biology.- 1988.- 201- P. 365-378.
7. Imberty, A., Perez, S. A revisit to the three dimensional structure of B-type starch //Biopolymers.- 1988.- 27- P. 308–325.
8. Yuryev V. P., Wasserman L. A., Andreev N. R., Tolstoguzov V. B. Structural and thermodynamic features of low- and high-amylose starches. A review. In: Starch and Starch containing origins - structure, properties and new technologies; Yuryev V.P., Cesaro A., Bergthaller W.( Eds.); Nova Science Publishers, New York, 2002.- Ch.2, 23-56
9. Алексеева Е.И. Оценка качественных показателей экструдированных пищевых продуктов, на основе муки амарантовой нативной // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в пищевой промышленности».8-9 октября 2009 ., Минск.- 2009.-С.115-117.