

**УНИВЕРСИТЕТ ПО ХРАНИТЕЛНИ ТЕХНОЛОГИИ -
ПЛОВДИВ**

**UNIVERSITY OF FOOD TECHNOLOGIES -
PLOVDIV**



**SCIENTIFIC WORKS
Volume LIV, Issue 1
Plovdiv, October 19-20, 2007**

НАУЧНА КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНО УЧАСТИЕ

**“ХРАНИТЕЛНА НАУКА, ТЕХНИКА И
ТЕХНОЛОГИИ 2007”**

**‘FOOD SCIENCE, ENGINEERING AND
TECHNOLOGIES 2007’**

НАУЧНИ ТРУДОВЕ

Том LIV, Свитък 1

Пловдив, 19 - 20 октомври 2007



Особенности клейстеризации и ретроградации крахмала водяного ореха (*Trapa natans L.*)

К. С. Федосова, К. Брийс, А. Т. Безусов

Gelatinization and retrogradation features of the water chestnut (*Trapa natans L.*) starch

K. S. Fedosova, K. Brijs, A. T. Bezusov

*Application of four independent modern methods of experimental investigation, such as the Differential Scanning Calorimetry, the Rapid Viscosity Analysis, the Laser visualization of the transparency changes, and Spectrophotometry allowed to study gelatinization and retrogradation processes of the water chestnut (*Trapa natans L.*) starch and compare obtained results with corresponding properties of other starches. Prognosis has been made that the thermal treatment of the water chestnut will not change its properties and food characteristics.*

Введение

Водяной орех (*Trapa natans L.*) давно привлекал внимание человека из-за своих полезных пищевых свойств [3, 2]. Опыт некоторых стран, в особенности Китая и Японии, свидетельствует о широких перспективах использования водяного ореха как пищевого сырья для производства консервов и пищевых добавок. Особое внимание при промышленном использовании водяного ореха заслуживает изучение свойств крахмала, так как именно они определяют выбор технологии его переработки в пищевые продукты. Со свойствами крахмала в значительной мере связаны такие важные показатели продуктов как твердость, механическая прочность и органолептические свойства. В то же время, данные о крахмале водяного ореха крайне ограничены и противоречивы [5, 6].

Как известно, крахмал – это полисахарид, который существует в виде частично кристаллических гранул, нерастворимых в воде при комнатной температуре. Зерна крахмала состоят из амилопектина и амилозы. Когда гранулы крахмала поддаются действию воды при повышенной температуре, они набухают, абсорбируя воду, разрушаются, и амилоза переходит в раствор. В некотором диапазоне температур происходит клейстеризация крахмала, в процессе которой суспензия превращается в вязкий гель.

Процесс клейстеризации играет исключительно важную роль в консервной промышленности, так как точные знания о параметрах клейстеризации необходимы для выбора режимов обработки продукта в процессе подготовки и консервирования. В связи с этим, целью работы было определение диапазона температур и особенностей клейстеризации и ретроградации крахмала водяного ореха, определение энтальпии процесса (теплоты клейстеризации), синего числа и сравнение свойств крахмала водяного ореха с другими известными крахмалами.

Методика эксперимента

Выделение крахмала из сухих ядер водяного ореха урожая 2004 года проводили по стандартной методике [1]. Для сравнения использовали также промышленные образцы некоторых других крахмалов. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на приборе Seiko DSC 120 (Kawasaki Kanagawa, Japan). Навески крахмала в 5...6 г помещали в алюминиевый стаканчик, в который потом прибавляли воду в отношении 2:1. Стаканчик герметически закупоривали и нагревали от 25 до 135 °С со скоростью 4 °С/мин. В качестве образца для сравнения использовали пустой стаканчик. Как стандарты для градуировки использовали индий и олово. Температура начала клейстеризации (T_o), ее пика (T_p) и завершения (T_c), а также диапазон ($T_c - T_o$) и энтальпия клейстеризации (ΔH) определялись автоматически с помощью программы фирмы Seiko. Усреднение проводилось по результатам четырех параллельных опытов. Вместе с крахмалом водяного ореха исследованы также для сравнения крахмалы картофеля и риса.

Исследования клейстеризации и ретроградации крахмала водяного ореха проведены также на скоростном анализаторе вязкости (CAB) Rapid Visco Analyser (Model: RVA-4, Newport Scientific, Warriewood, Australia), который представляет собою усовершенствованный амилограф Брабендера. Исследования проводилось на 8%-ной суспензии крахмала водяного ореха, подвергнутой тепловой обработке. На протяжении первых двух минут суспензию выдерживали при температуре 50 °С с быстрым перемешиванием со скоростью 960 об/мин. Потом скорость уменьшали до 160 об/мин, и проводили линейное нагревание до 95 °С на протяжении 9 мин со скоростью 5 °С/мин, выдерживали при этой температуре 15 мин, линейно охлаждали с скоростью 5 °С/мин до 50 °С на протяжении 9 мин и выдерживали 10 мин при этой температуре. На протяжении всех опытов автоматически измерялся вращающий момент, по величине которого определялась вязкость. Аналогичная методика раньше применялась для исследования рисового крахмала [7].

Кроме методов ДСК и САВ для определения температуры клейстеризации крахмала был использован также стандартный метод [1], существенным образом модифицированный за счет применения лазерной визуализации момента клейстеризации при прохождении через суспензию луча света с длиной волны $\lambda = 620...640$ нм, который генерировал лазерный диод. Измерялась также зависимость оптической прозрачности суспензии от температуры с применением чувствительного фотозлемента и микроамперметра.

Важным параметром крахмала является синее число, которое характеризует его йодное сродство. Поскольку косвенные данные о синем числе крахмала водяного ореха содержатся только в одной статье [5], представляло интерес провести соответствующее исследование и сравнить синее число крахмала водяного ореха с соответствующими числами других известных крахмалов. Спектрофотометрический анализ крахмално-йодного комплекса водяного ореха, а также крахмалов кукурузы, картофеля и пшеницы проводился по методике описанной в работе [8]. Спектры поглощения в диапазоне длин волн 320...1000 нм измеряли с помощью UV/VIS/NIR спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 900. Синее число S рассчитывали как произведение поглощения A_{max} на длине волны, которая отвечает максимуму поглощения в области длин волн 600...620 нм, умноженного на 4 и разделенного на концентрацию крахмала в исследуемом растворе, которая в наших опытах с учетом двукратного разведения составляла 14 мг на 100 см³ раствора.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследование размеров и формы частиц крахмала водяного ореха по фотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе, показало, что имеются три вида частиц, размеры которых находятся в диапазоне 10...30 мкм – сферические частицы со средним диаметром 26 ± 3 мкм, частицы неправильной формы с типичным средним характерным размером 21 ± 3 мкм и частицы в форме эллипсоида вращения со средним размером большой оси 22 ± 3 мкм и малой оси 16 ± 2 мкм.

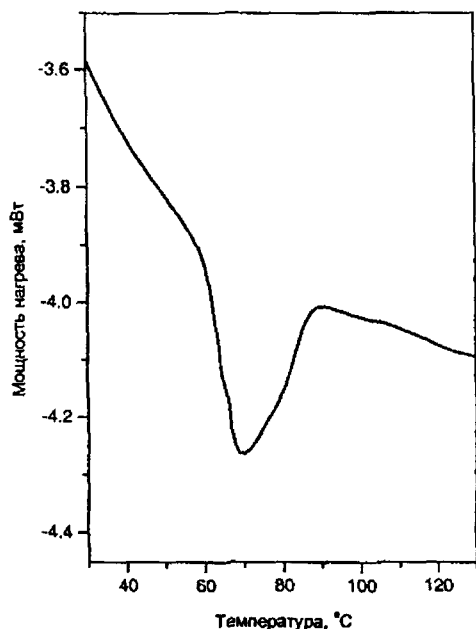


Рис. 1. Зависимость мощности нагрева образца крахмала водяного ореха от температуры во время опыта ДСК.

При клейстеризации крахмала происходит структурная аморфизация, в результате которой кристаллиты амилопектина разрушаются. При переходе от упорядоченной структуры к неупорядоченной поглощается энергии, поэтому для поддержания заданной скорости нагревания в методе ДСК нужно увеличить мощность. Поэтому на термограмме ДСК (рис. 1), наблюдается эндотермический пик, по величине, форме и положению которого можно найти параметры клейстеризации. Если сравнить крахмал водяного ореха с картофелем и рисом (табл. 1), то наблюдаются значительно большие температура конца T_c и диапазон клейстеризации, чем у других крахмалов, что является положительным показателем с точки зрения применения водяного ореха в пищевой промышленности. В то же время по энтальпии клейстеризации водяной орех не отличается значительно от других

крахмалов. Температура пика клейстеризации за данными ДСК (рис. 1, табл. 1) составляет 71°C .

Параметры клейстеризации трех крахмалов по данным ДСК

Таблица 1

Образец	$T_d(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$T_c - T_d(^{\circ})$	$\Delta H(\text{Дж/г})$
Крахмал водяного ореха	$59,2\pm 0,4$	$71,0\pm 0,1$	$86,9\pm 0,2$	$27,7\pm 0,6$	$19,0\pm 0,1$
Крахмал картофеля	$58,3\pm 0,3$	$63,2\pm 0,1$	$72,9\pm 0,2$	$14,7\pm 0,5$	$20,6\pm 0,2$
Крахмал риса	$67,6\pm 0,4$	$72,1\pm 0,2$	$79,2\pm 0,2$	$11,6\pm 0,6$	$17,6\pm 0,1$

Температура клейстеризации, которая была определена оптическим методом с применением лазерной визуализации процесса клейстеризации, составила $T_k=72\pm 1^\circ\text{C}$. На зарегистрированном фотозаписи графика изменения прозрачности суспензии при ее непрерывном нагревании были четко видны как температура начала набухания зерен (62°C), так и температура клейстеризации (порядка 70°C).

Таким образом, параметры клейстеризации крахмала водяного ореха, которые получены тремя независимыми методами значительно не отличаются, что свидетельствует об их высокой достоверности. Было целесообразно сравнить эти параметры с литературными данными по крахмалу водяного ореха и других пищевых продуктов. Вюрцбург [9] приводит данные о том, что температура клейстеризации кукурузного крахмала составляет 65...72 °С, а картофельного 56...66 °С. По данным Дюрана и др. [4] температура начала клейстеризации картофельного крахмала составляет 62,3 °С, температура пика 66,9 °С, а теплота клейстеризации 13,87 Дж/г. В работе Хицукури и др. [5] температура начала клейстеризации крахмала водяного ореха *Trapa natans bispinosa Makino*, которая определена оптическим методом по изменению прозрачности раствора, составила 62 °С, что немного выше, чем найденное нами методом ДСК значение $T_0=58,9$ °С (рис. 1, табл. 1). Анализ приведенных выше данных показывает, что значения характерных температур и теплоты клейстеризации крахмалов кукурузы и картофеля, которые приводятся в литературе, и найденные нами находятся в хорошем соответствии друг с другом, что указывает на высокую достоверность полученных результатов по интересующему нас крахмалу водяного ореха.

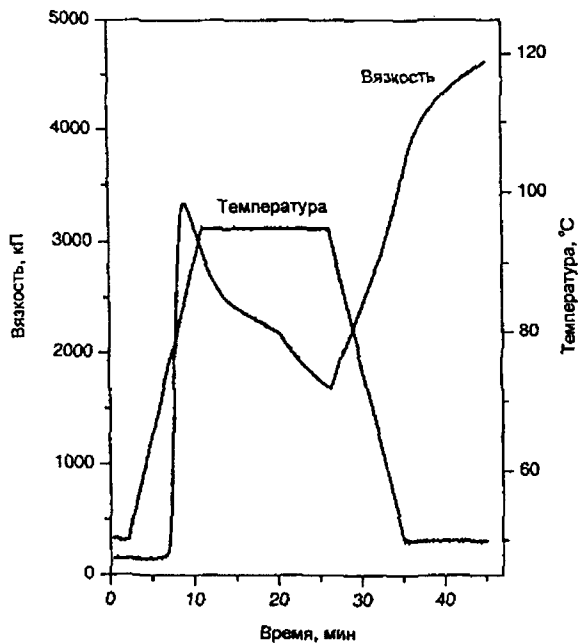


Рис. 2. Амилограмма крахмала водяного ореха.

Полученное оптическим методом значение температуры клейстеризации крахмала водяного ореха немного выше, чем указанное в работе [5] для 6 %-ной суспензии крахмала водяного ореха. Расхождение может быть обусловлено как разными свойствами исследованных орехов, так и влиянием концентрации, которая в наших опытах составляла 0,35 %. Найденная нами температура клейстеризации крахмала водяного ореха значительно выше, чем у картофельного крахмала (61 °С при 4 %), но ниже, чем у кукурузного крахмала (77 °С при 6 %) [5].

Из амилограммы рис. 2 вытекает, что в диапазоне температур 75...80 °С вязкость крахмальной суспензии резко повышается и достигает величины в 3300 кП. На протяжении

выдержки при 95 °С вязкость уменьшается, что отличает европейский водяной орех от азиатского, для которого во время такой выдержки вязкость не изменяется [5]. При охлаждении крахмала водяного ореха до 50 °С наблюдается почти линейное увеличение вязкости, скорость возрастания которой однако уменьшается при изотермической выдержке. Эти особенности связаны с процессом ретроградации, то есть переходом аморфного крахмала в кристаллическое состояние. На электронно-микроскопических фотографиях при этом наблюдается образования пластинчатой структуры, которая характерна для кристаллического состояния.

Известно, что при взаимодействии амилозы крахмала с йодом раствор приобретает характерный синий цвет. Амилопектин слабо взаимодействует с йодом, придавая раствору коричнево-красный цвет. Нами установлено, что цвет и спектр поглощения крахмално-йодного комплекса водяного ореха в диапазоне длин волн 320...950 нм, который включает видимый свет, подобен спектрам других крахмалов. Пик поглощения крахмала водяного ореха приходится на 616 нм и отвечает величине поглощения 1,66, что значительно выше, чем у других крахмалов. Установлено, что по оптическим свойствам крахмал водяного ореха ближе всего к крахмалу картофеля и сильно отличается от крахмала пшеницы.

Синее число в крахмале водяного ореха составляет 0,48, в то время как у других крахмалов оно меньше (табл. 2). Следует отметить, что соотношения между синими числами и длинами волн, которые отвечают максимумам поглощения у крахмалов кукурузы и картофеля, полученные нами, почти такие же, как приведенные в работе [7], хотя абсолютные значения немного отличаются. Расхождение в длинах волн составляет 3 %, а в величинах синего числа – 11...19%. Это обусловлено, очевидно, влиянием сорта исходного материала на указанные параметры.

Параметры поглощения и синие числа крахмалов

Таблица 2.

Вид крахмала	Пик поглощения (нм)	Величина поглощения	Синее число
Водяной орех	616	1,66	0,48
Кукуруза	600	1,16	0,33
Картофель	612	1,37	0,39
Пшеница	604	0,99	0,28

В работе [5] не приводится значение синего числа крахмала водяного ореха, но указывается, что синее число амилозы составляет $S_1=1,41$ при содержании амилозы в крахмале водяного ореха $c_1=23$ %, в то время как синее число амилопектина составляет $S_2=0,12$. Если считать систему линейной, то с учетом концентраций и синих чисел амилозы и амилопектина, синее число крахмала водяного ореха в работе [5] составляет $S=0,42$. Таким образом, рассчитанное по данным работы [5] значение синего числа оказалось такого же порядка, как измеренное нами на опыте. Небольшое расхождение обусловлено, вероятно, разными свойствами азиатского и европейского водяного ореха.

Выводы

Применение четырех независимых методов экспериментального исследования, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия, скоростной анализ вязкости, измерение прозрачности крахмальной суспензии с использованием лазерной визуализации и спектрофотометрический анализ, позволило впервые всесторонне изучить особенности клейстеризации и ретроградации крахмала европейского водяного ореха (*Trapa natans* L.) и определить такие важные параметры, как температуры начала, пика и окончания клейстеризации, диапазона и энthalпии клейстеризации, а также синего числа. Сравнение найденных параметров со свойствами других крахмалов и крахмала азиатского водяного ореха дает возможность сделать прогноз, что тепловая обработка во время подготовки и консервирования водяного ореха не приведет к отрицательным изменениям его свойств и пищевых показателей.

Литература

- [1] Бурштейн А. И. Методы исследования пищевых продуктов. – Киев: Госмедиздат УССР, 1963. – 643 с.
- [2] Васильев В. Н. Водяной орех и перспективы его культуры в СССР. - Г. – Л.: Изд. АН СССР, 1960. – 100 с.
- [3] Лекарственные растения (каталог), Состав. Л. П. Сало, - М.: 1985. – 457 с.
- [4] Duran E., Leon A., Barber B., de Barber C. B. Effect of low molecular weight dextrans on gelatinization and retrogradation of starch // European Food Research and Technology. - 2001. -Vol. 212, №4. - P. 203–207.
- [5] Hizukuri A., Takeda S., Shitaozono Y., Abe T., Ohtakara J., Takeda A., Suzuki C. Structure and properties of water chestnut (*Trapa-Natans* L var *bispinosa* Makino) starch // Starch-Starke. - 1988. - Vol. 40, № 5. - P. 165-171.
- [6] Murty V. L. N., Choudhury D., Bagchi P. Physicochemical studies of water chestnut starch (*Trapa Bispinosa Roxb*) // Canadian Journal of Chemistry. –1962. – Vol. 40, № 10. - P. 2260-2265.
- [7] Vandeputte G.E., Vermeyle R., Geeromsb J., Delcour J.A. Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behaviour of granular starch // Journal of Cereal Science -2003.- Vol. 38, N2.- P. 43–52.
- [8] Yu S., Blennow A., Bojko M., Madsen F., Olsen C. E., Physico-chemical Characterization of Floridean Starch // Starch/Stärke. - 2002. - Vol.54, № 2. - P. 66-74.
- [9] Wurzburg O. B. Modified Starches: Property and Uses, Boca Raton: CRC Press, 1986. - 248 p.

Dr. Katerina Fedosova, Ph.D., Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ukraine. Tel.: 380-482-291017, E-mail: fedosova@optima.com.ua

Dr. Kristof Brijs, Ph.D., Laboratory of Food Chemistry, Catholic University, Leuven, Belgium. Tel: +32-16-321484 E-mail: kristof.brijs@biw.kuleuven.be

Prof. Anatoliy Bezusov, D.Sc. (Engineering), Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa, Ukraine. Tel.: 380-482-2911-16, E-mail: bezusov@onaft.edu.ua