

Автор ер.

К 20

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОSOBA

---

На правах рукописи

АСПИРАНТ В. В. КАПУСТИНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРАХМАЛА,  
КРАХМАЛОФОСФАТА ЗЕРНА ПРОСА  
И УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Специальность 05.349 — Технология специальных производств

Диссертация написана на русском языке

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Одесса — 1972

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР  
ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

---

На правах рукописи

АСПИРАНТ В. В. КАПУСТИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАХМАЛА,  
КРАХМАЛОФОСФАТА ЗЕРНА ПРОСА  
И УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Специальность 05.349 — Технология специальных производств

Диссертация написана на русском языке

Пересчет 1987 г.  
АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

1012016  
Одесский технологический  
институт пищевой промышлен-  
ности им. М. В. Ломоносова  
БИБЛИОТЕКА

Работа выполнена на кафедре органической химии Одесского технологического института пищевой промышленности им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор М. С. Дудкин.

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор А. Б. Лукьянов,  
кандидат технических наук, доцент В. А. Яковенко.

Оппонирующая организация — Всесоюзный научно-исследовательский институт крахмалопродуктов.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1972 г.

Защита диссертации состоится " 29 " сентября 1972 г. на заседании Совета Одесского технологического института пищевой промышленности имени М. В. Ломоносова.

Просим Ваши отзывы в двух экземплярах направлять по адресу: г. Одесса, ГСП-510, ул. Свердлова, 112, Технологический институт пищевой промышленности имени М. В. Ломоносова.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

Л. ЗАПОРОЖЕЦ

## ВВЕДЕНИЕ

В соответствии с Директивами XXIV съезда КПСС пищевая промышленность должна увеличить производство продуктов питания на 33—35%, повысить их качество, расширить ассортимент, улучшить питательную ценность, вкусовые достоинства. Необходимо решение проблемы комплексного использования растительного сырья.

В связи с этим необходимо изыскание новых источников пищевого сырья, в том числе и для получения крахмала.

Расширение сырьевой базы производства крахмала возможно как за счет увеличения количества используемых для этой цели кукурузы, картофеля, так и за счет привлечения новых сырьевых источников. К их числу относятся отходы переработки зерна проса, риса, овса, ячменя, богатые этим полисахаридом.

Проблема комплексной переработки зерна проса и других культур путем получения крупы, крахмала и кормовых продуктов представляет большой интерес для крупяной промышленности, так как выход круп из зерна невелик и составляет 45—65%.

Особенностью размещения предприятий крахмалопаточной промышленности является их концентрация в Европейской части СССР и почти полное отсутствие в районах Средней Азии, Урала, Казахстана, Дальнего Востока. При осуществлении производства крахмала из отходов крупяных заводов строительство новых предприятий возможно по всем зонам выращивания зерна. Так, например, за счет комплексного использования только отходов просозаводов, расположенных в этих районах, можно удовлетворить более 27% потребности их в патоке. В СССР из отходов просозаводов можно получить дополнительно около 60 тыс. т крахмала в год, то есть увеличить его производство на 20%.

В последнее время широкое распространение в промышленности получили крахмалофосфаты, обладающие своеобразными физико-химическими свойствами.

Хотя просо — широкораспространенная зерновая культура, его крахмал является одним из наименее исследованных. По-

этому изучение физико-химических свойств и строения крахмала проса и получение на его основе производных представляет как теоретический, так и практический интерес.

Исходя из вышеизложенного, мы поставили перед собой следующие задачи:

1. Показать возможность и определить режимы выделения крахмала из зерна проса и отходов просозаводов на установке «завод на столе».

2. Изучить строение, физико-химические свойства крахмала проса и его фракций.

3. Получить крахмалофосфат, исследовать его строение и физико-химические свойства.

4. Дать принципиальную технологическую схему выделения крахмала и получения на его основе крахмалофосфата проса, исходя из отходов просозаводов.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, общих выводов и рекомендаций; изложена на 172 страницах машинописного текста, содержит 32 таблицы и 25 рисунков. Список использованной литературы включает 291 наименование, в том числе 148 зарубежных авторов.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Крахмал выделяли из проса и отходов его переработки: дробленки кормовой и зерноотходов, полученных на Львовском крупозаводе.

Исследовали строение и физико-химические свойства крахмала проса «Саратовское-853» и «Веселоподолянское-367», выращенных на опытных полях Всесоюзного селекционно-генетического института г. Одессы.

Для синтеза крахмалофосфата использовали крахмал проса «Саратовское-853».

Крахмал выделяли методом «завод на столе», разработанным ВНИИКП. Анализ крахмала проводили в соответствии с показателями ГОСТа 7697—66 на кукурузный крахмал. Очистку крахмала от белков вели толуолом по методу Гринвуда и Томсона, очистку от липидов — экстрагированием крахмала 85%-ным метанолом в аппарате Сокслета.

Полученные образцы характеризовали по:

а) набухаемости и растворимости — методом Шоха;

б) гигроскопичности;

в) температуре клейстеризации — методом, разработанным на кафедре физической и коллоидной химии МТИППа на регистрирующем пирометре Курнакова и микрофотографическим методом Г. М. Масловой;

г) содержание амилозы — методом Ульмана в модификации Смирновой-Иконниковой и фотометром Лабор-532.

Фракционирование крахмала на амилозу и амилопектин вели путем водного выщелачивания амилозы; фракционирование амилозы — по методу Холло и Сейтли, путем комплексообразования с йодом; периодатное окисление — по методу Гринвуда и Томсона.

Ферментативный гидролиз амилолитическими ферментами и фосфатазой проводили в ацетатном буфере РН 4,7.

а)  $\alpha$  — амилазой *Asp. oryzae* при 50°C, 24 часа в присутствии 10 ед/г фермента;

б)  $\beta$  — амилазой (*Merck* — 30000) в присутствии избытка фермента при 40°C, 24 часа;

в) при совместном действии амилолитических ферментов и фосфатазы *Asp. awamori* — в присутствии 15 ед/г амилолитических ферментов и 20 ед/г фосфатазы, при 40°C, 24 часа;

г) атакуемость гранулярного крахмала определяли при совместном действии  $\alpha$ -амилазы *Asp. oryzae* и  $\beta$ -амилазы в количестве 10 ед/г каждого фермента при 40°C, 24 часа.

В опытах использовали очищенную  $\alpha$ -амилазу *Asp. oryzae* и фосфатазу *Asp. awamori*, полученные в лабораториях ВНИИпродуктов брожения и представленные нам В. И. Родзевич и Н. С. Калашниковой.

Растворимость в диметилсульфоксиде определяли по методу Лича и Шоха; предельное число вязкости — экстраполяцией прямолинейной зависимости приведенной удельной вязкости от концентрации.

Крахмалофосфат зерна проса получали по методу А. Б. Лукьянова и С. Т. Быковой, путем взаимодействия крахмала со смесью одно- и двузамещенных натриевых солей ортофосфорной кислоты. Образцы крахмалофосфата характеризовали по:

а) вязкости 1%-ных клейстеров — вискозиметром Оствальда,  $d=1,5$  мм;

б) вязкости 2%-ных клейстеров — вискозиметром Гепплера;

в) прозрачности 1%-ных клейстеров — фотоэлектроколориметром ФЭКН-57;

г) синерезису — отстаиванием 1%-ных клейстеров в мерных цилиндрах, емкостью 100 мл;

д) содержанию связанного фосфора — колориметрическим методом Бриггса после двухкратной отмывки непрореагировавших солей ортофосфорной кислоты 50%-ным этанолом.

Определение структурной формы фосфатных эфирных групп и места расположения сложноэфирных связей в полисахариде проводили по методу Грамера и Парриса, используя периодатное окисление, распад по Смитту, бумажную хроматографию гидролизатов.

Инфракрасные спектры снимали на ИКС-14 в области от 650  $см^{-1}$  до 3900  $см^{-1}$ .

Результаты эксперимента обрабатывались методами, принятыми в вариационной статистике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 1. Выделение крахмала. Строение и некоторые физико-химические свойства крахмала проса

#### § 1. Выделение крахмала из зерна проса и отходов его переработки

По химическому составу зерно проса и отходы просозаводов: дробленка кормовая и зерновая смесь, могут служить источником для выделения крахмала. В них соответственно содержится 60,3%, 70,8% и 51,7% крахмала. Нами изучена возможность выделения этого полисахарида, дана характеристика его строения и физико-химических свойств.

Замочку сырья проводили 0,25%-ным раствором  $\text{SO}_2$  и 0,92%-ным раствором метабисульфита натрия в различные промежутки времени (24 час, 48 час и 72 час). Показано, что наибольший коэффициент извлечения крахмала (83—85%) достигается при замочке в 0,25%-ном растворе сернистой кислоты в течение 48 часов при  $48^\circ\text{C}$ ; при замочке в 0,92%-ном  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  в тех же условиях он несколько ниже (80—83%).

Обращает на себя внимание содержание большого количества крупной мезги (до 30%) в отходах переработки проса и зерновой смеси. Это объясняется присутствием в них цветочных пленок (лузги). Большое количество глютена (16—18%) обусловлено также переходом некоторой части измельченной лузги, имеющей более низкий удельный вес, чем крахмал, в глютенную фракцию. Экстрактивных веществ извлекается сравнительно мало (до 4%).

Наибольшее количество крахмала теряется с крупной мезгой (от 43 до 78% всех потерь). Это можно объяснить повышенной прочностью комплекса крахмал-белок, присутствующего в клетках зерна проса. В процессе замочки и измельчения он разрушается недостаточно, что влечет за собой уменьшение коэффициента извлечения крахмала. Довольно большое содержание крахмала в глютенной фракции (от 18 до 40%) связано с наличием в нем очень мелких зерен (менее 3—4 мкм), которые при осаждении на желобе уходят со стоками.

Все выделенные крахмалы содержат несколько повышенное количество белка (0,75—1,25%); по остальным показателям они соответствуют требованиям ГОСТ 7697—66 на кукурузный крахмал.

Для изучения строения и физико-химических свойств использовали крахмал проса «Саратовское-853» и «Веселоподольское-367», подвергнутый пятикратной очистке от белка толуолом (при этом его содержание снизилось с 1,2—1,3% до 0,57—0,60% соответственно) и обезжиренный 85%-ным метанолом в аппарате Сокслета.

## § 2. Строение крахмала

### а) Фракционирование крахмала и характеристика выделенных фракций

Первым этапом, характеризующим строение крахмала, является его фракционирование по молекулярной массе и степени ветвлений. Использовали метод разделения крахмала на амилозу и амилопектин, основанный на лучшей растворимости менее разветвленных полисахаридов при нагревании суспензии крахмала в воде; фракционирование амилозы вели при помощи комплексообразования с иодом.

Показано, что крахмал исследованных сортов проса состоит из амилозы (21,5—22,5%), промежуточной фракции (5,1—5,7%), амилопектина (74,3—75,4%) от веса крахмала (табл. 1).

Определение состава элементарного звена проводили путем полного гидролиза полисахаридов и хроматографического определения состава гидролизатов. В них найдена только глюкоза, что свидетельствует об отсутствии примеси других полисахаридов в крахмале.

Анализ фракций показывает, что молекулярные массы крахмала обоих сортов проса невелики и незначительно отличаются друг от друга. В связи с этим «синее число» амилозы просяного крахмала значительно ниже, чем картофельного. Достаточно близкие значения величин молекулярных масс амилозы, определенных методом Хагедорна-Иенсона и посредством периодатного окисления, свидетельствуют о чистоте амилозных фракций, особенно 3—5.

Молекулярная масса промежуточной фракции лишь незначительно превышает молекулярную массу амилозы, у амилопектина она значительно выше.

Рассчитанная по результатам периодатного окисления, средняя длина цепи амилопектина равна 17—18 ангидроглюкозных единиц, что несколько ниже, чем у амилопектинов других зерновых культур (от 18 до 28 ангидроглюкозных единиц). В промежуточной фракции она несколько выше (20—22 ангидроглюкозных единицы).

### б) Ферментативный гидролиз крахмала проса

Ферментативный гидролиз в сочетании с химическими методами позволяет более подробно изучить особенности строения макромолекул крахмала. Так, длину наружной и внутренней цепи амилопектина рассчитывали, используя данные периодатного окисления и ферментативного гидролиза  $\beta$ -амилазой. Как свидетельствуют данные таблицы 2, строение амилопектина обоих сортов проса обычное, т. е. при общей длине цепи 17—18 ангидроглюкозных единиц длина наружной цепи — 12 ангидроглюкозных единиц, внутренней — 5—6.

При исследовании кинетики гидролиза  $\beta$ -амилазой обращает на себя внимание низкий предел осахаривания промежуточной

Таблица 1

## Характеристика крахмала проса и его фракций

Продукт	Вес фракции г/100 г сухого крахмала	Молекулярная масса по Хагг- дору-Иенсону	«Синее число»	Периодатное окисление		
				М НСООН М крахм.	Молекуляр- ная масса	Средняя длина цепи
<b>«Саратовское-853»</b>						
1. Крахмал	—	54400	0,31	0,188	—	—
2. Центрифугат	26,3	22000	0,60	0,054	—	—
3. Фракции амилозы:						
I	3,68	27500	0,88	0,032	15200	—
II	3,16	22500	0,90	0,024	20400	—
III	3,00	18500	0,90	0,031	16200	—
IV	3,16	13300	0,90	0,036	13500	—
V	2,99	10300	0,90	0,045	10800	—
4. Амилопектин:						
исходный	75,4	95600	0,14	0,058	—	18
разваривание 60 мин, <i>t</i> =120—130°C	—	42600	0,02	0,059	—	18
разваривание 45 мин, <i>t</i> =150—160°C	—	17300	0,01	0,056	—	18
5. Промежуточная фрак- ция	5,73	31000	0,24	0,050	—	22
<b>«Веселоподолянское-367»</b>						
1. Крахмал	—	56000	0,315	0,186	—	—
2. Центрифугат	26,3	22900	0,70	0,046	—	—
3. Фракции амилозы						
I	5,03	24300	0,90	0,063	—	—
II	2,70	22700	0,93	0,031	16200	—
III	2,52	20200	0,94	0,022	21700	—
IV	2,50	19200	0,94	0,026	18000	—
V	2,59	16800	0,94	0,029	16800	—
4. Амилопектин исход- ный	74,3	104500	0,13	0,064	—	17
разваривание 60 мин, <i>t</i> =150°C	—	23300	0,02	0,067	—	17
5. Промежуточная фрак- ция	5,08	30400	0,28	0,060	—	20

фракции (около 30%). Рассчитанный по результатам периодатного окисления и пределу  $\beta$ -амилолиза барьер для действия  $\beta$ -амилазы в этой фракции должен располагаться у 7—8 ангидроглюкозного остатка, считая от нередуцирующего конца макромолекулы, то есть при общей длине цепи 20—22 ангидроглюкозных еди-

ниц, длина наружной цепи 7—8 ангидроглюкозных единиц (табл. 2).

Таблица 2

Строение амилопектина и промежуточной фракции крахмала проса

Образец	Длина цепи		
	средняя	наружная	внутренняя
Амилопектин			
«Саратовское-853»	18	12,4	5,6
«Веселоподолянское-367»	17	12,0	5,0
Промежуточная фракция:			
«Саратовское-853»	22	7,4	14,6
«Веселоподолянское-367»	20	8,5	11,5

Как известно, таким барьером могут служить не только точки ветвления, но и фосфорнокислые группы, присутствующие в нативном крахмале. Найдено, что в промежуточной фракции содержится более 70% от общего количества фосфора. В ней одна фосфорнокислая группа приходится на 35—38 ангидроглюкозных единиц, т. е. приблизительно на две ветви. Изучение молекулярных масс и распределения фосфора в конечных декстринах  $\alpha$ -амилолиза промежуточной фракции позволило предположить наличие в ней поперечных связей через фосфор. Это предположение подтверждено результатами, полученными методом потенциометрического титрования Н-формы данной фракции (рис. 1).

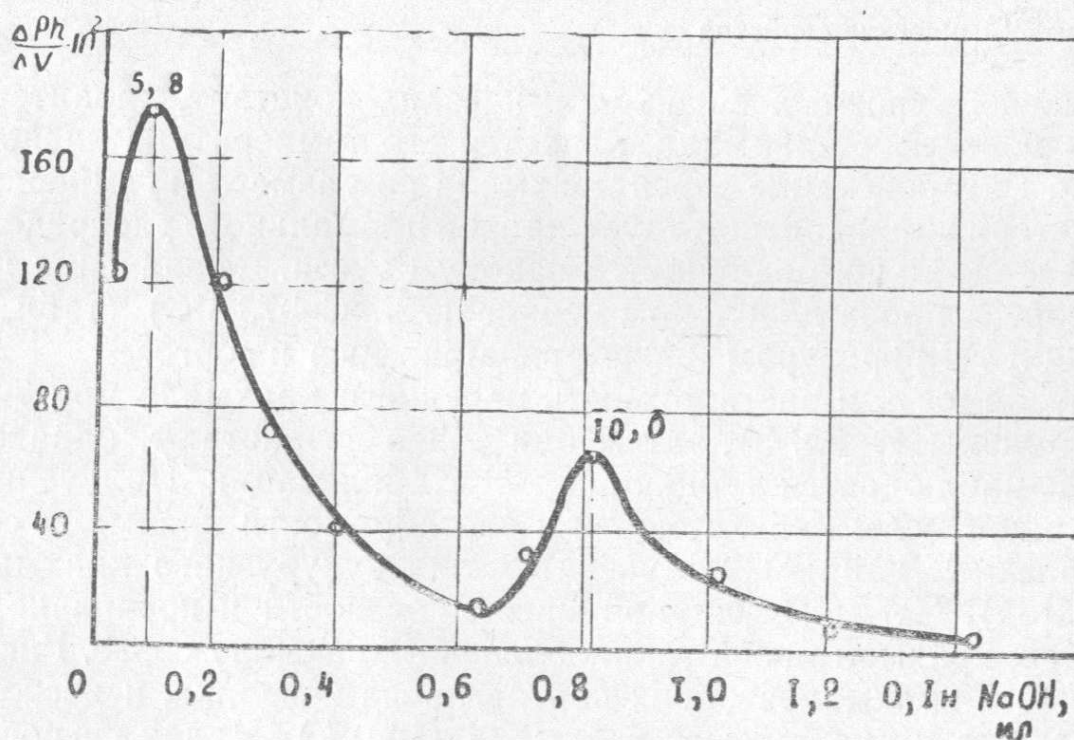


Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования промежуточной фракции

Как видно из рисунка, подавляющее большинство фосфорнокислых групп, которое может быть оттитровано, являются основными. Исходя из конформационных особенностей строения макромолекул крахмала и учитывая большую реакционную способность первичных гидроксильных групп, образование внутренних эфиров маловероятно.

Как по пределу осахаривания  $\beta$ -амилазой, так и по содержанию фосфора в конечных декстринах  $\alpha$ -амилолиза, данные, полученные для исходного крахмала, амилозы и амилопектина, близки к известным из литературы.

Определение осевых соотношений  $v/a$ , а также величин  $v$  и  $a$   $\alpha$ -предельных декстринов позволило сделать заключение о разветвленном строении декстринов амилопектина и о линейном строении декстринов амилозы. У декстринов промежуточной фракции крахмала значение  $v$  теоретического почти совпадает с опытным, возможно, из-за аномалии вязкости, обусловленной присутствием большого количества фосфора.

Различия в строении полисахаридов обуславливают различия в их поведении при ферментативном гидролизе. Так, скорость осахаривания  $\alpha$ -амилазой Asp. oryzae амилозы несколько выше, чем амилопектина и промежуточной фракции. Вероятно, амилоза, находящаяся в растворе в виде произвольно изогнутой ленты или спирали, не содержит дополнительных препятствий для действия  $\alpha$ -амилазы. Однако, несмотря на различия в начальных скоростях осахаривания, константы Михаэлиса имеют близкие значения, что свидетельствует о едином механизме карбогидразного действия.

### § 3. Физико-химические свойства

Одной из основных физико-химических констант, характеризующих поведение крахмала, является его температура клейстеризации. Распределение зерен крахмала по размеру и температуре клейстеризации соответствует кривой нормального распределения, следовательно, подчиняется закону Гаусса. Ее значения для обоих сортов проса довольно высокие ( $72,7^{\circ}\text{C}$ — $73,4^{\circ}\text{C}$ ) (табл. 3) и близки к температурам клейстеризации риса и сорго.

Набухаемость и растворимость просяного крахмала при  $70^{\circ}\text{C}$  незначительны (табл. 3), затем они резко возрастают, однако к  $95$ — $98^{\circ}\text{C}$  наблюдается тенденция к стабилизации. Полученные данные идентичны набухаемости и растворимости крахмала сорго и близки к данным, полученным для кукурузного крахмала (Лич, Шох). По молекулярной массе, вязкости и прозрачности растворов, крахмал проса также близок к крахмалу сорго. Гигроскопичность крахмалов обоих сортов проса невелика, и несколько ниже, чем у кукурузного крахмала ( $14,0\%$ ). Малая гигроскопичность, набухаемость и растворимость свидетельствуют о плотной упаковке макромолекул в крахмальном зерне.

Таблица 3

## Некоторые физико-химические свойства крахмала

Сорта проса	Температура клейстеризации, °C	Набухаемость (числитель); и растворимость (знаменатель) крахмала при t°C					Гигроскопич- ность, %	Молекулярная масса	Вязкость 1%-ных клейстеров, м <sup>2</sup> /сек. 10-6	Прозрачность 1%- ных клейстеров, %
		70	80	90	95	98				
«Саратовское-853»	72,7	2,84	9,71	15,62	20,95	22,26	10,43	53000	2,5	2,7
		2,30	6,94	13,68	18,87	20,93				
«Веселоподольское-367»	73,4	3,67	10,15	18,18	21,73	23,08	10,76	56000	2,6	2,8
		3,50	7,63	17,53	19,50	22,45				

## 2. Крахмалофосфат

## § 1. Получение крахмалофосфата зерна проса

Важным свойством крахмала является его способность давать эфиры. Особенный интерес представляют фосфорнокислые эфиры, в небольшом количестве присутствующие в исходном крахмале и играющие важную биологическую роль. Синтезированные крахмалофосфаты находят широкое применение в различных отраслях промышленности, что связано с возможностью получения на их основе продуктов с заданными свойствами.

Крахмалофосфаты, полученные на основе крахмала зерна проса, в литературе не описаны.

Поскольку различия в физико-химических свойствах и строении крахмалов исследованных сортов проса невелики, то для получения крахмалофосфата использовали только один сорт: «Саратовское-853».

Известно, что синтез крахмалофосфата сопровождается двумя одновременно протекающими процессами: 1) образованием сложных эфиров; 2) деструкцией макромолекул крахмала. При этом на первых стадиях синтеза преобладает этерификация, сопровождающаяся ростом вязкости и прозрачности клейстеров, а на последующих — деструкция полисахаридов. Поэтому, при выборе оптимальных условий получения крахмалофосфата, мы руководствовались вязкостью и прозрачностью 1%-ных клейстеров синтезированного продукта (рис. 2). Как показывает рисунок, оптимальными условиями для получения крахмалофосфата яв-

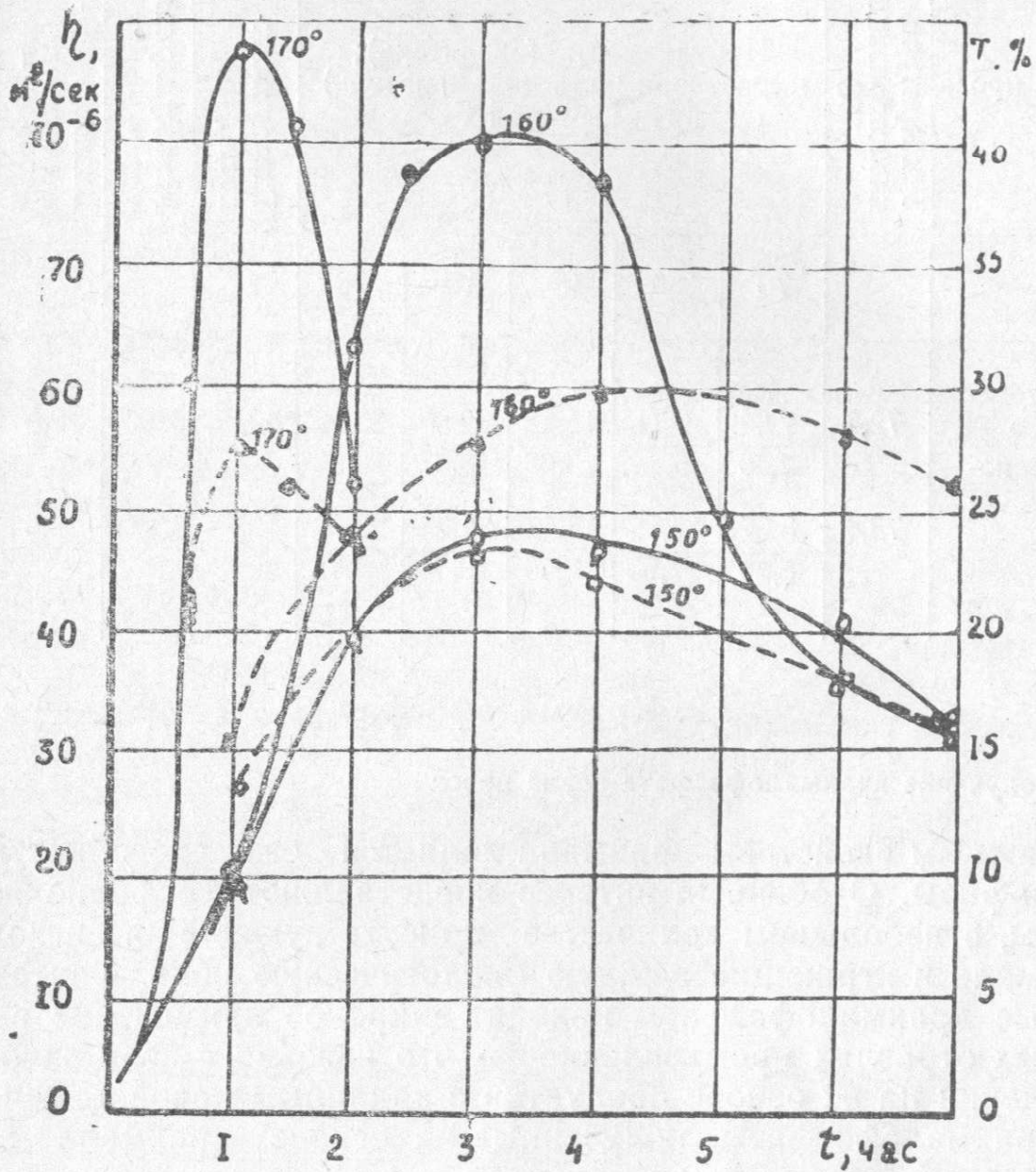


Рис. 2. Зависимость вязкости и прозрачности 1-процентных клейстеров от температуры и времени получения крахмалофосфата

— вязкость  
 - - - - - прозрачность

ляется  $t=170^{\circ}\text{C}$ , время 1 час или  $t=160^{\circ}\text{C}$ , время 3 часа. Для крахмалофосфатов, полученных в оптимальных условиях и близких к ним, явления синерезиса не наблюдалось в течение 10 суток, а также после пятикратного замораживания и оттаивания. При  $150^{\circ}\text{C}$  не удалось получить крахмалофосфат хорошего качества, т. е. характеризующегося высокой вязкостью и не дающего синерезиса.

Для дальнейшей работы применяли крахмалофосфат, полученный при  $160^{\circ}\text{C}$  за 3 часа. Для удаления непрореагировавших солей его двукратно промывали 50%-ным этанолом (табл. 4).

Таблица 4

Характеристика крахмалофосфата

Показатели	Исходный	Очищенный 50%-ным этанолом
1	2	3
Влажность, %	2,80	9,10
Зольность, %	3,82	3,22
Фосфор, %	1,36	0,723
Кислотность (мл 0,1 н HCl на 1 г по фенолфталеину)	1,97	1,54
Щелочность (мл 0,1 н NaOH на 1 г по метилоранжу)	1,71	1,33
Вязкость 2% клейстера, МН.сек/м <sup>2</sup>	3200	6600
Прозрачность 1%-ного клейстера, %	28	31

Резкое увеличение вязкости клейстеров крахмалофосфата, промытого 50%-ным этанолом, объясняется удалением примесей неорганических фосфатов и низкомолекулярных продуктов деструкции полисахаридов.

## § 2. Строение и физико-химические свойства крахмалофосфата

### а) Строение

Фосфор, присутствующий в крахмалофосфате, является химически связанным. Об этом свидетельствует резкое понижение предела  $\beta$ -амилолиза крахмалофосфата по сравнению с исходным крахмалом с 60,7% до 43,2%, а также данные, полученные при исследовании конечных декстринов, выделенных после воздействия амилолитических ферментов и фосфатазы (табл. 5).

Результаты ферментативного гидролиза крахмалофосфата сравнивались с данными, полученными для исходного крахмала и промежуточной фракции, которая по содержанию фосфора (547 мг/100 г) мало отличается от синтезированного крахмалофосфата (720 мг/100 г).

Предел  $\beta$ -амилолиза крахмалофосфата (43,2%) значительно выше, чем у промежуточной фракции (22,4%). Это позволило предположить, что синтезированный в данных условиях крахмалофосфат является, главным образом, моноэфиром.

Распределение фосфора в предельных декстринах

Субстрат, фосфор, мг/100 г	Фермент	Предел осахаривания, %	Декстрины, выпавшие в осадок					
			Количество, %	Молекулярная масса/СП	Фосфор			
					%	Количество ан- гидроглюкозных единиц на 1 Р	мг/100 г сухого вещества	В % от общего количества
Крахмалофосфат, 720	$\alpha$ -амилаза <i>Asp. oryzae</i>	60,9	6,3	$\frac{7400}{46}$	1,02	19	66,0	9,2
	$\alpha, \beta$ глюко- амилазы	72,6*	6,0	$\frac{6600}{41}$	0,71	27	43,0	6,0
	$\alpha, \beta$ , глюкоами- лазы и фосфатаза <i>Asp. awamori</i>	90,8	1,53	$\frac{3700}{23}$	0,39	49	4,1	0,6
Крахмал, 43,4	$\alpha$ -амилаза <i>Asp. oryzae</i>	80,5	5,35	—	0,67	29	35,6	82,0
	$\alpha, \beta$ , глюкоами- лазы и фосфатаза <i>Asp. awamori</i>	97,0*	1,35	$\frac{4200}{26}$	0,19	100	2,5	5,9
Промежуточная фракция, 547	$\alpha$ -амилаза <i>Asp. oryzae</i>	52,8	47,9	$\frac{6600}{41}$	1,01	19	481,3	88,0

\* Предел осахаривания в расчете на глюкозу, остальные — на мальтозу.

Таблица 5

крахмалофосфата и крахмала зерна проса

Декстрины, осажденные спирто-эфирной смесью							
Количество, %	Молекулярная масса/СП	Фосфор				Общее содержание фосфора в декстринах, мг/100 г сухого вещества	В % от общего количества
		%	Количество ан-гидроглюкозных единиц на 1 Р	мг/100 г сухого вещества	В % от общего количества		
27,1	$\frac{2270}{14}$	1,51	11,2	532	73,9	598	84,1
15,2	$\frac{2750}{17}$	2,25	8,5	343	47,3	386	53,3
8,3	$\frac{2620}{16}$	3,45	5,5	286	36,6	290	37,2
13,0	$\frac{3700}{23}$	0,07	262	9,5	21,9	45,1	103,9
1,74	$\frac{1940}{12}$	0,71	27	12,3	28,3	14,8	34,1
3,9	$\frac{1500}{9}$	1,35	14,1	51,4	9,4	532,7	97,3

Подтверждением правильности этого предположения служит кривая потенциометрического титрования, которая имеет два ярко выраженных максимума. Причем расход щелочи, пошедшей на титрование до первого и до второго максимума, почти одинаков. Соотношение объемов израсходованной щелочи равно 1 : 1,088, что близко к известным из литературы данным (1:1,02) (Грамера, Хеерема). Однако то, что на титрование вторичной ионизирующей структуры уходит щелочи больше, свидетельствует о наличии в крахмалофосфате некоторого количества фосфорноэфирных групп в одноосновной структурной форме. Поскольку образование внутренних эфиров за счет гидроксильных групп с различной реакционной способностью менее вероятно, чем возникновение межмолекулярных связей по первичным гидроксильным группам, целесообразно признать существование в крахмалофосфате некоторого количества поперечных связей (около 9%). Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными при определении фосфора в декстринах осадка после  $\alpha$ -амилолиза крахмалофосфата (табл. 5).

По содержанию фосфора и молекулярной массе эти декстрины идентичны декстринам поперечно-связанной промежуточной фракции, следовательно, участвуют в образовании поперечных связей в крахмалофосфате. Их количество несколько больше, чем в исходном крахмале, и в них содержится 9,2% от общего количества фосфора.

После воздействия смеси амилолитических ферментов, а затем и фосфатазы *Asp. awamori* количество декстринов осадка и содержание в них фосфора резко уменьшается как в крахмалофосфате, так и в исходном крахмале. Это объясняется гидролизом некоторой части декстринов, отщеплением и переходом в раствор олигосахаридов, содержащих фосфор.

Почти 74% от общего количества фосфора обнаружено в декстринах  $\alpha$ -амилолиза крахмалофосфата, выделенных спиртоэфирной смесью. Их количество значительно уменьшается с увеличением набора действующих ферментов, но содержание в них фосфора растет. Так, в предельных декстринах  $\alpha$ -амилолиза крахмалофосфата, на одну молекулу декстрина приходится одна фосфорнокислая группа, после воздействия комплекса амилолитических ферментов — две, и после дополнительного действия фосфатазы *Asp. awamori* — три фосфорнокислые группы. При этом молекулярный вес декстринов остается практически постоянным (СП=14—17). Это свидетельствует о нерегулярном строении крахмалофосфатов и исходного крахмала. В макромолекулах полисахаридов присутствуют, по-видимому, участки с повышенной плотностью фосфорно-эфирных связей и свободные от них.

В предельных декстринах  $\alpha$ -амилолиза крахмалофосфата присутствуют, вероятно, молекулы, содержащие одну, две или три фосфорнокислые группы и не содержащие их. После дополнительного воздействия  $\beta$ - и глюкоамилаз, а затем и фосфатазы

*Asp. awatogi* часть из них, имеющая меньшую плотность распределения фосфора, прогидролизировалась, количество предельных декстринов уменьшилось при одновременном увеличении количества фосфора, приходящегося на одну молекулу декстрина. Интересно отметить, что даже фосфатаза не дефосфорелирует декстрины, содержащие одну фосфорнокислую группу на 5—6 ангидроглюкозных единиц, и таким образом, более 37% от общего количества фосфора обнаружено в декстринах.

Место образования сложноэфирных связей устанавливали, используя метод расщепления по Смитсу (рис.3), заключающий в полном окислении полисахарида периодатом натрия (II), восстановлении полученного полиальдегида боргидридом натрия (III), мягком и жестком гидролизе полигидроксильного производного. Мягкий гидролиз полиола (0,1н  $H_2SO_4$ , 29°C) протекает без дефосфорелирования, при этом образуется в зависимости от места образования сложноэфирной связи 2—0—( $\alpha$ -*d*-глюкопиранозил-2 фосфат) — *d*-эритритол (VI), эритрозо-1-фосфат (VII) и глюкозо-3-фосфат (VIII). При жестком гидролизе (2% HCl, 100°C) происходит дефосфорелирование, конечными продуктами гидролиза являются эритрит (X, XI) и глюкоза (IX).

Отделение фосфорсодержащих компонентов смеси, полученной после мягкого гидролиза от нейтральных, проводили методом нисходящей бумажной хроматографии в растворителе бензол : бутанол : пиридин : вода (1 : 5 : 3 : 3).

Разделение фосфорелированных компонентов вели в растворителе изопропанол : аммиак : вода (7 : 1 : 2). На хроматограммах обнаружено два пятна: слабое с  $R_f=0,125$  и очень интенсивное с  $R_f=0,65$ . В них было проведено определение фосфора и эритрита. При проявлении на эритрит обнаружено интенсивно окрашенное пятно по  $R_f$  (0,66) совпадающее с пятном фосфорелированного компонента, поэтому мы предположили, что это эритрозо-1-фосфат (VII). Хроматография гидролизата этого соединения показала наличие только эритрита (XI), что доказывает правильность предположения о его строении. В результате гидролиза компонентов верхнего пятна ( $R_f=0,125$ ) обнаружен эритрит (X) и глюкоза (IX). Расход периодата натрия, пошедшего на окисление этого компонента, составляет около двух молей на один моль вещества, что согласуется со структурой 2-о-( $\alpha$ -*d*-глюкопиранозил-2-фосфат)-*d*-эритритола (IV). Количественное определение фосфора, эритрита (до и после гидролиза) и глюкозы позволило рассчитать процент фосфорнокислых групп, связанных с шестым и вторым углеродным атомом ангидроглюкозного звена. Оно оказалось равно 80,5% и 19,1% соответственно. При проявлении хроматограмм до гидролиза анилин-фталатом глюкоза обнаружена не была, следовательно, глюкозо-3-фосфат (VIII) в растворе отсутствует.

Для более полной характеристики выделенного крахмала и крахмалофосфата снимали инфракрасные спектры. Полоса пог-

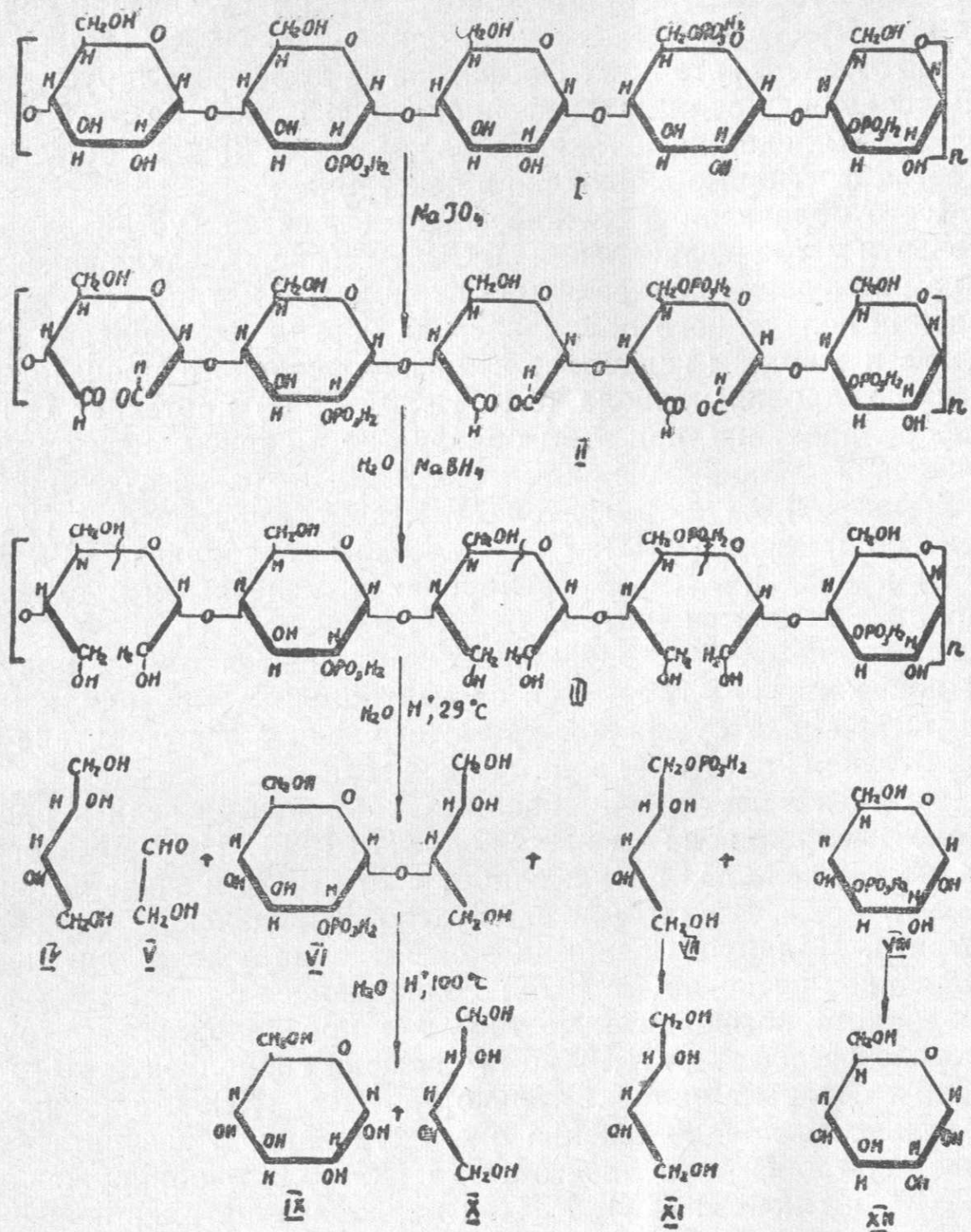


Рис. 3

Рис. 3. Схематическое изображение деструкции по Смитту крахмало-фосфата зерна проса:

I — крахмалофосфат  
 II — полиальдегид  
 III — полиол  
 IV, X, XI — эритролит  
 V — глиоксаль

VI — 2-0 ( $\alpha$ , d-глюкопиранозил-2 фосфат)-d-эритритол  
 VII — эритрозо-1 фосфат  
 VIII — глюкозо-3 фосфат  
 IX, XII d-глюкоза

поглощения гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей у крахмала  $3450\text{--}3280\text{ см}^{-1}$  у крахмалофосфата несколько уширяется и сдвигается в область меньших частот ( $3400\text{--}3170\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует об усилении водородных связей. Об этом же свидетельствует уширение и сдвиг к большим частотам полосы поглощения деформационных колебаний групп ОН ( $1330\text{--}1430\text{ см}^{-1}$  у крахмала,  $1330\text{--}1445\text{ см}^{-1}$  у крахмалофосфата).

Полосы поглощения присутствующих в крахмалофосфате групп Р—О—С (полоса поглощения  $1050\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ ), Р=О (полоса поглощения  $1300\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, накладываются на области валентных колебаний С—ОН, С—О, С—С.

В области частот  $2590\text{ см}^{-1}$  обнаружена полоса поглощения, соответствующая Р $\ll$ О<sup>О</sup>Н. Ее интенсивность невелика, возможно, из-за низкой концентрации фосфорнокислых групп в крахмалофосфате.

В области  $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  находятся характерные полосы поглощения углеводов. Полоса поглощения  $856\text{--}860$  доказывает присутствие  $\alpha$ -аномеров ( $\delta\text{ с}_1\text{—н}$  в экваториальном положении). Полоса поглощения  $760$  и  $707\text{ см}^{-1}$  относится к пульсационным колебаниям кольца и также подтверждает присутствие глюкопиранозы в  $\alpha$ -форме.

#### б) Атакуемость крахмальных гранул и растворимость в диметилсульфоксиде (ДМСО)

Изменения, происшедшие в структуре крахмальных гранул в процессе этерефикации, изучали методами атакующести амилитическими ферментами и растворимости в ДМСО.

Резкое увеличение атакующести крахмалофосфата по сравнению с исходным и термически обработанным крахмалом ( $180,5\text{ мг}$  мальтозы на  $1\text{ г}$ ,  $23,5\text{ мг/1 г}$  и  $34,9\text{ мг/1 г}$  соответственно) происходит, вероятно, за счет образования значительно большего количества микротрещин в процессе получения крахмалофосфата, чем при одной термической обработке. Однако, в этом случае отсутствует корреляция между атакующестью амилитическими ферментами и растворимостью в диметилсульфоксиде, что объясняется специфическим действием этого растворителя в присутствии остатков фосфорной кислоты.

#### в) Физико-химические свойства крахмалофосфата

Исследование физико-химических свойств крахмалофосфата вели в сравнении со свойствами исходного крахмала.

При изучении вязкостных свойств крахмалофосфата и крахмала, диспергированных в  $0,5\text{ н}$  КОН и в дистиллированной воде, обнаружены следующие закономерности (рис. 4):

1) предельные числа вязкости крахмалофосфата уменьшаются с увеличением количества ионов К или Na, присутствующих в продукте; так, предельное число вязкости Н-формы крахмало-

фосфата, диспергированного в воде, гораздо выше, чем исходного крахмалофосфата, и крахмалофосфата, диспергированного в щелочи. Это можно, по-видимому, объяснить влиянием электростатического взаимодействия отрицательно заряженных ОН групп в крахмалофосфате;

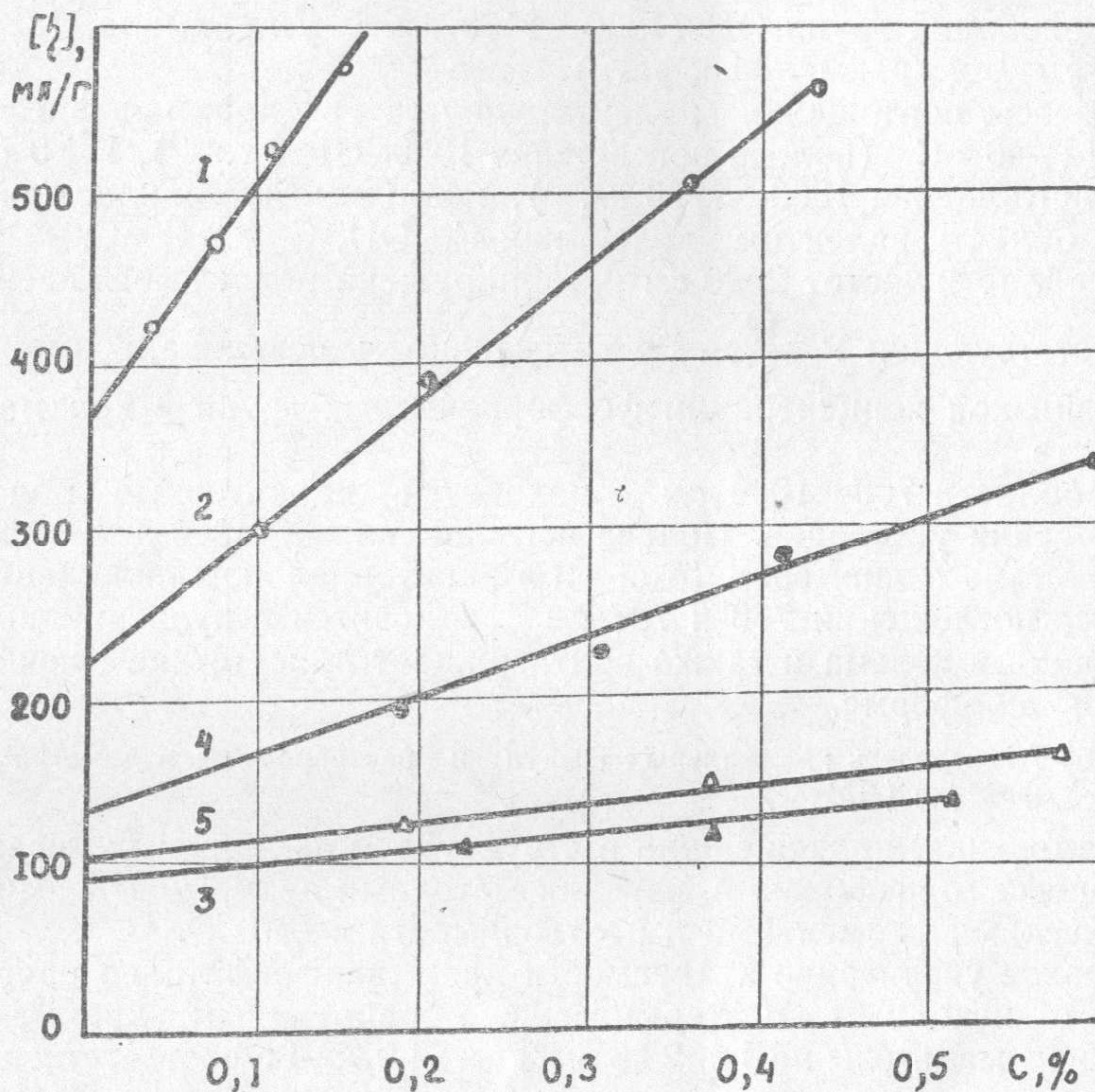


Рис. 4. Зависимость приведенной удельной вязкости от концентрации:

- 1 — Н — форма крахмалофосфата, диспергированного в  $H_2O$ ;
- 2 — Na — форма крахмалофосфата, диспергированного в  $HO_2$ ;
- 3 — Na — форма крахмалофосфата, диспергированного в 0,5 н КОН;
- 4 — исходный крахмал, диспергированный в 0,5 н КОН;
- 5 — исходный крахмал, диспергированный в  $H_2O$

2) в противоположность этому предельное число вязкости исходного крахмала, диспергированного в щелочи выше, чем диспергированного в воде.

Интервал клейстеризации определяли, используя метод Г. М. Масловой. Для обработки результатов измерения диаметра большого количества зерен (200—300), диспергированных в воде при различных температурах, применяли методы вариационной статистики (рис. 5).

Интервал клейстеризации исходного крахмала 71—76°C, что хорошо соответствует данным, полученным на пирометре Курнакова (71—81°C). Для крахмалофосфата характерна постепенно повышающаяся скорость набухания, достигающая в интервале 58—67°C максимума. По абсолютной величине размер зерен на-

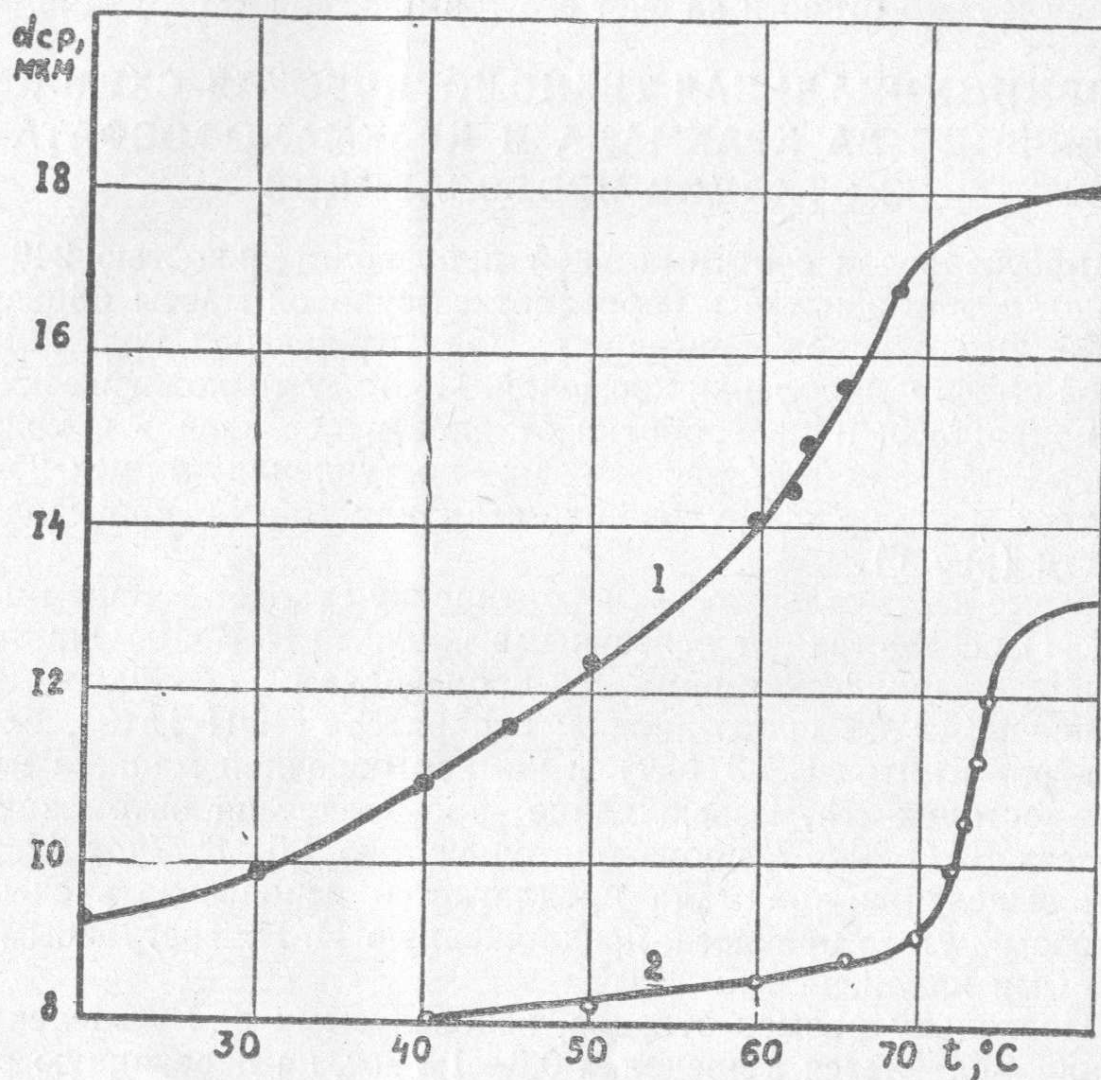


Рис. 5. Зависимость среднего диаметра зерен крахмалофосфата и исходного крахмала от температуры:  
1—крахмалофосфат; 2—исходный крахмал

бухающего крахмалофосфата значительно превышает размер зерен исходного крахмала и набухание начинается при более низких температурах. Однако, его растворимость достигает максимума при 60°C и затем остается практически постоянной и по абсолютной величине (14,9%) гораздо ниже, чем максимальное ее значение для исходного крахмала (21%). Это можно объяснить тем, что фосфорноэфирные группы крахмалофосфата, придавая ему большую гидрофильность, одновременно препятствуют переходу в раствор амилозной фракции как за счет образования некоторого количества связей между амилозой и солями ортофосфорной кислоты, так и за счет усиления водородных связей.

О взаимодействии солей ортофосфорной кислоты с амилозой свидетельствует также уменьшение «синего числа» крахмалофосфата (0,188) по сравнению с исходным (0,325) и термически обработанным крахмалом (0,257). Происходящее при этом примерно в два раза уменьшение среднечислового значения молекулярной массы крахмалофосфата и термически обработанного крахмала можно отнести за счет его термической деструкции.

### 3. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА КРАХМАЛА И КРАХМАЛОФОСФАТА ИЗ ОТХОДОВ ПРОСОЗАВОДОВ

На просозаводах с оптимальной производительностью 240—300 *т/сутки* при очистке и переработке зерновой массы образуется 25—30 *т* отходов, пригодных для извлечения крахмала: зерновой смеси и дробленки кормовой. Поэтому технологическую схему подработки и переработки отходов просозаводов в крахмал разрабатывали из расчета их поступления в цех 25—30 *т/сутки*. Подбор оборудования вели для той же производительности (рис. 6).

По схеме вертикальную транспортировку отходов в приемный бункер (1) осуществляют ленточными нориями НЦГ-10. Очистку отходов от механических примесей производят на оборудовании, применяющемся на просозаводах: сепараторе ПОП-2,5(3), блоке электромагнитов СЭ-3 (4,7) и камнеотборочной машине или на пневмостолах (5). Взвешивание производят на автоматических весах ВАП-20-037, производительностью 1,5—6 *т/час* (2,6).

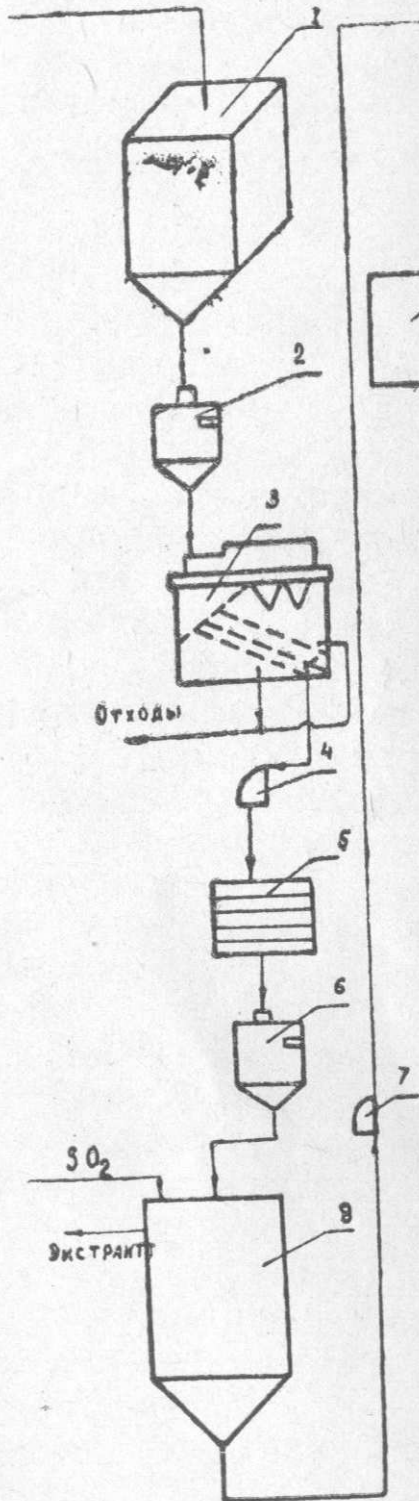
Для выделения крахмала предлагается использовать схему короткозамкнутого процесса, предложенную Н. Н. Трегубовым с некоторыми изменениями:

1) Поскольку размер отходов, используемых для выделения крахмала, колеблется в пределах 0,6—1,3 *мм*, на деревянную решетку, имеющуюся в днище замочного чана (8), необходима укладка сита, выполненного из кислотоупорной стали с отверстиями 0,5 *мм*.

2) Из схемы полностью исключается станция дробления зерна и выделения зародыша, что позволит сократить производственные площади, и несколько уменьшит себестоимость крахмала. В качестве замачивающего реагента применяется 0,25% раствор  $SO_2$  или 0,92%-ный раствор метабисульфита натрия, время замочки 48 часов, температура 48°C. В качестве измельчителя замоченного зерна используем мельницу ЦИМ-200 (9), производительностью 4,5 *т* безводной каши.

Отделение крупной мезги ведется на барабанных ситах с диаметром отверстий 0,5—0,6 *мм* (10), для полного извлечения крахмала из мезги применяется трехкратная противоточная промывка (11). Крахмальное молоко, полученное после отделения крупной мезги, содержит значительное количество мелкой мезги,

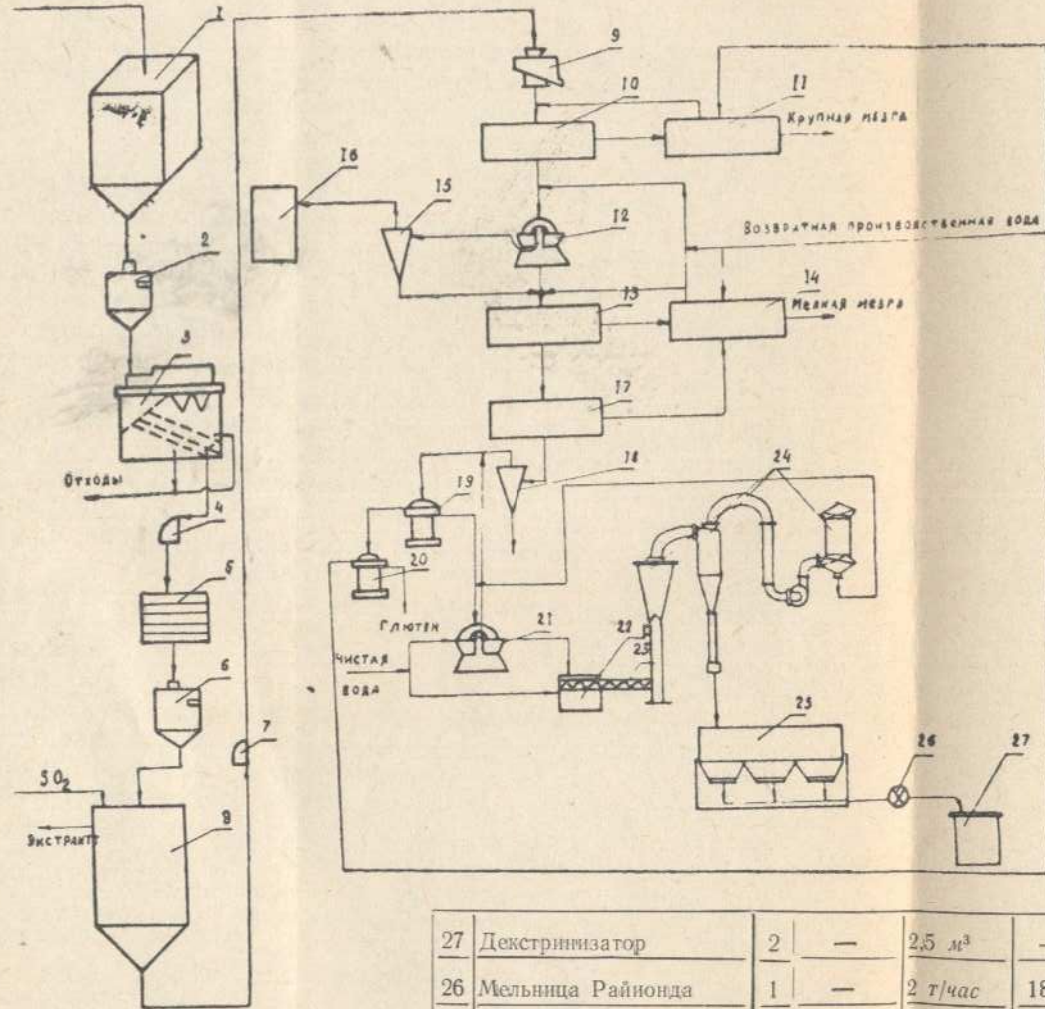
Просоотходы со склада



1	ПСГ-15	15 т/сут	20
1	ПР		
2	АГ-800-2Н	19 т/сут	28
2		200 кгм <sup>2</sup> /час	4
2	ОХ-212	15 м <sup>3</sup> /час	44
4	ПСА-4	29 т/сут	10
3	ГП-100	9,5 м <sup>3</sup> /час	
2		10 т/м <sup>2</sup>	3,1
1	—	7 м <sup>3</sup>	
2	ГБ-2	15 м <sup>3</sup> /час	
3		12 т/м <sup>2</sup>	3,1
1		12 т/м <sup>2</sup>	3,1
		200 $\frac{\text{кг/м}^2}{\text{час}}$	4
уп-			
3	—	17 т/м <sup>2</sup>	3,1
уп-			
1	—	12 т/м <sup>2</sup>	3,1
2	ЦИМ-200	5 т/час	125
12	—	7 м <sup>3</sup>	—
6	СЭ-3	—	—
1	Д-20	—	—
1	ЗКГ	8 т/час	2,8
6	СЭ-3	—	—
1	ПОП-2,5	45 т/сут	1,4
1	Д-20	1,5—	
1	—	Е-5	—
Количество	Марка	Про	

отходов просозаводов

Просоотходы со склада



27	Декстринизатор	2	—	2,5 м <sup>3</sup>	—
26	Мельница Районда	1	—	2 т/час	18,5
25	Призматический бурат	2	2	14,8 т/сут	0,35

24	Сушилка . . . . .	1	ПСГ-15	15 т/сут	20
23	Шнек— перемешиватель . . . . .	1	ПР		
22	Осушающая центрифуга . . . . .	2	АГ-800-2Н	19 т/сут	28
21	Вакуум-фильтр барабанный для промывки крахмала . . . . .	2		200 кг/м <sup>2</sup> /час	4
20	Сепаратор для глютена . . . . .	2	ОХ-212	15 м <sup>3</sup> /час	44
19	Сепараторы для крахмала . . . . .	4	ПСА-4	29 т/сут	10
18	Гидроциклон для извлечения песка	3	ГП-100	9,5 м <sup>3</sup> /час	
17	Барабанное сито для рафинировки молока . . . . .	2		10 т/м <sup>2</sup>	3,1
16	Бак для подогрева . . . . .	1	—	7 м <sup>3</sup>	
15	Гидроциклон для осветления фильтрата	2	ГБ-2	15 м <sup>3</sup> /час	
14	Барабанное сито для промывки мелкой мезги . . . . .	3		12 т/м <sup>2</sup>	3,1
13	Барабанное сито для отделения мелкой мезги . . . . .	1		12 т/м <sup>2</sup>	3,1
12	Вакуум-фильтр . . . . .			200 кг/м <sup>2</sup> /час	4
11	Барабанное сито для промывки крупной мезги . . . . .	3	—	17 т/м <sup>2</sup>	3,1
10	Барабанное сито для отделения крупной мезги . . . . .	1	—	12 т/м <sup>2</sup>	3,1
9	Мельница . . . . .	2	ЦИМ-200	5 т/час	1,25
8	Замочный чан . . . . .	12	—	7 м <sup>3</sup>	—
7	Электромагнит . . . . .	6	СЭ-3	—	—
6	Весы автоматические . . . . .	1	Д-20	—	—
5	Камнеотборочная машина . . . . .	1	ЗКГ	8 т/час	2,8
4	Электромагнит . . . . .	6	СЭ-3	—	—
3	Сепаратор . . . . .	1	ПОП-2,5	45 т/сут	1,4
2	Весы автоматические . . . . .	1	Д-20	1,5—	
1	Бункер для отходов проса . . . . .	1	—	Е-5	—
№ п/п	Наименование	Количество	Марка	Про	

Схема получения крахмалофосфата из отходов просозаводов

которую, после предварительного отделения большей части растворимых веществ на вакуум-фильтрах (12), отделяют на шелковых ситах № 56 и 61 (13). Полное удаление крахмала из мезги достигается при использовании схемы четырехкратной противоточной промывки (14).

Растворимые вещества после вакуум-фильтра (12) направляются на дополнительное осветление на гидроциклон (15), и затем фильтрат после подогрева (16) возвращается на замачивание.

Крахмальное молоко рафинируется на шелковых ситах № 64 и № 67 (17). После рафинирования оно неоднородно и состоит в основном из зерен крахмала, глютена, частичек мезги и незначительного количества песка, который отделяют на гидроциклоне ГП-100 (18). Для разделения крахмала и глютена используем сепаратор ПСА-2 (19), для сгущения глютена сепаратор ОХ-210 (20). Для уменьшения содержания растворимых веществ производится трехкратная промывка крахмального молока на вакуум-фильтрах (21) с последующим обезвоживанием на центрифуге АТ-800-2Н (22) до влажности 36—38%.

Синтез крахмалофосфата можно проводить, используя полученный сырой крахмал, минуя стадию сушки. Сырой крахмал поступает в шнек-перемешиватель, над которым установлены оросители, через которые подается раствор смеси одно- и двузамещенных натриевых солей ортофосфорной кислоты; после тщательного перемешивания продукт с влажностью 40—41% направляется в сушилку ПСГ-15м (2), сухой продукт просеивается на призматическом бурате (25), продукт, полученный проходом, идет в декстринизатор (27) для синтеза крахмалофосфата. Сход направляется на мельницу (26) и после измельчения возвращается на бурат. Синтез крахмалофосфата ведется при 160° 3 часа, при постоянном перемешивании, охлажденный крахмалофосфат поступает на расфасовку и на склад готовой продукции.

Полученный крахмалофосфат имеет более высокую вязкость, чем крахмалофосфат кукурузы сходных степеней замещения, устойчив к ретроградации, замораживанию и оттаиванию. Исследование его физико-химических свойств в сравнении со свойствами кукурузного крахмала позволило прийти к заключению о возможности использования его в тех же отраслях промышленности, что и кукурузный, т. е. как стабилизатор жировых эмульсий, сливочных и шоколадно-сливочных кремов, как загуститель красок.

По содержанию белка и физико-химическим свойствам крахмал проса очень близок крахмалу сорго. Работами ВНИИкрахмалопродуктов показана возможность получения из крахмала сорго патоки хорошего качества. Поэтому для этой же цели можно рекомендовать крахмал проса, выделенный из отходов просозаводов в восточных районах Советского Союза, в которых ощущается острый дефицит патоки.

Расчет себестоимости получения 1 т сырого крахмала из зерна проса и отходов его переработки дал следующие результаты.

Т а б л и ц а 6

Сырье	Содержание крахмала, %	Стоимость очищенного сырья, руб/т	Себестоимость крахмала, руб/т
Дробленка кормовая . . . . .	70,8	41,3	65,24
Зерновая смесь . . . . .	51,7	69,0	144,64
Просо . . . . .	60,3	101,0	191,00
Кукуруза (Бендеровский крахмалопаточный комбинат) . . . . .	—	120,1	169,76

Как видно из приведенных данных, себестоимость крахмала, выработанного из отходов просозаводов ниже, а из проса только несколько выше, чем из кукурузы. Если учесть, что в связи с транспортными расходами себестоимость крахмала, полученного в районах Урала, Казахстана, Сибири из привозной кукурузы значительно возрастет и что себестоимость пшеничного крахмала составляет около 370 руб/т, становится очевидной целесообразность получения в этих районах крахмала из отходов просозаводов, а также, возможно, и из зерна проса с последующей переработкой его на патоку.

## ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Просо и отходы его переработки: дробленка кормовая и зерновая смесь могут служить сырьем для получения крахмала. Коэффициент извлечения при этом составляет 83—85%.

2. Крахмал проса по своим показателям, за исключением несколько повышенного содержания белка, соответствует требованиям ГОСТ 7697—66 на кукурузный крахмал.

3. Крахмал проса содержит 21,5—22,5% амилозы, 72—73% — амилопектина и 5,1—5,7% промежуточной фракции. Молекулярные массы крахмала обоих сортов проса невелики и незначительно отличаются друг от друга (54400; 56000). Небольшая величина «синего числа» амилозы является функцией ее незначительной молекулярной массы.

4. Средняя длина цепи амилопектина составляет 17—18 ангидроглюкозных единиц, длина наружной цепи 12—13 ангидроглюкозных единиц, внутренней — 5—6.

5. Для крахмала проса характерна фракция, которая является промежуточной между амилозой и амилопектином по средней длине цепи, «синему числу» и молекулярной массе, в ней содержится более 70% от имеющегося в крахмале фосфора

главным образом в виде поперечносвязанного крахмалофосфата. Она имеет низкий предел  $\beta$ - и  $\alpha$ -амилолиза. Конечные декстрины осадка промежуточной фракции имеют высокую степень полимеризации (41—50) и в них на каждую молекулу декстрина приходится более двух фосфорнокислых групп.

6. При исследовании кинетики ферментативного гидролиза  $\alpha$ -амилазой *Asp. oryzae* для крахмалов обоих сортов проса и его фракций найдены константы Михаэлиса, которые мало отличаются друг от друга, несмотря на различия в начальных скоростях осахаривания. Это свидетельствует о едином механизме карбогидразного действия.

7. Физико-химические свойства (набухаемость, растворимость, температура клейстеризации) крахмала проса идентичны крахмалу сорго и близки к кукурузному крахмалу.

8. Подобраны оптимальные условия синтеза крахмалофосфата при взаимодействии крахмала с одно- и двузамещенными натриевыми солями ортофосфорной кислоты:  $t=160^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=3$  часа или  $t=170^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=1$  час.

9. Фосфор крахмалофосфата химически связан с полисахаридами крахмала, о чем свидетельствуют данные ферментативного гидролиза: предел  $\beta$ -амилолиза крахмалофосфата понижается по сравнению с исходным крахмалом с 60,7 до 43,2%; большая часть фосфора (84%) найдена в предельных декстринах  $\alpha$ -амилолиза крахмала.

10. Синтезированный крахмалофосфат является, главным образом, моноэфиром, хотя в нем присутствует некоторое количество поперечных связей (около 9%) и имеет нерегулярное строение: выделены декстрины, содержащие от 1 до 3-х фосфорнокислых групп на одну молекулу со степенью полимеризации 14—17 ангидроглюкозных единиц.

11. Этерификация макромолекул крахмала происходит как по первичным спиртовым группам у шестого углеродного атома ангидроглюкозного звена, так и по вторичным гидроксилам у второго углеродного атома в соотношении 80,5:19,1.

12. Физико-химические свойства крахмалофосфата резко отличаются от свойств исходного крахмала. В противоположность исходному крахмалу он обладает высокой гигроскопичностью, вязкостью, стоек к ретроградации, замораживанию и оттаиванию. Температура клейстеризации ниже, чем у исходного крахмала.

На вязкость крахмалофосфата большое влияние оказывает наличие остатков фосфорной кислоты в H или Na форме.

13. Крахмал, выделенный из дробленки кормовой, имеет себестоимость 65,2 руб/т, выделенный из зерновой смеси 144,6 руб/т, что значительно дешевле себестоимости кукурузного крахмала.

14. На основе полученных данных можно рекомендовать крахмалофосфат зерна проса для использования в тех же отрас-

лях промышленности, что и кукурузный сходных степеней замещения, т. е. как загуститель красок, сливочных и шоколадно-сливочных кремов, как стабилизатор жировых эмульсий.

15. Исходя из потребности страны в крахмалопродуктах, предлагается сырой крахмал, полученный из отходов просозаводов в восточных районах выращивания проса, перерабатывать на патоку.

---

**По материалам диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Капустина В. В., Дудкин М. С. Выделение и характеристика крахмала проса. Известия вузов СССР. Пищевая технология, № 3, 31, 1970.
2. Капустина В. В., Дудкин М. С. Фракционирование крахмала проса и характеристика выделенных фракций. Известия вузов СССР, Пищевая технология, № 2, 29, 1971.
3. Капустина В. В., Дудкин М. С. Выделение и характеристика крахмала проса. Тезисы Всесоюзного научного симпозиума на тему: «Физико-химия крахмала и крахмалопродуктов», 29—30 июня 1970, стр. 47, Москва.
4. Капустина В. В., Дудкин М. С. Получение и физико-химические свойства крахмалофосфата зерна проса. Известия вузов СССР. Пищевая технология, № 1, 19, 1972.
5. Капустина В. В., Дудкин М. С. Выделение крахмала из отходов просозаводов. Известия вузов СССР. Пищевая технология, № 1, 173, 1972.
6. Капустина В. В., Дудкин М. С. Ферментативный гидролиз крахмала проса. Ферментная и спиртовая промышленность, № 3, 34, 1972.
7. Дудкин М. С., Капустина В. В. Строение крахмала зерна проса и его фосфатов. Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии и биохимии углеводов. Изд. «Наука», М., 1972.

**По вопросам, рассматриваемым в диссертации, автором сделаны доклады:**

1. На Всесоюзном симпозиуме по физико-химии крахмала и крахмалопродуктов, Москва, июнь, 1970.
2. На четвертой Одесской городской конференции по химии молодых ученых и производственников. Одесса, 1970.
3. На научных конференциях Одесского технологического института пищевой промышленности имени М. В. Ломоносова. Одесса, 1970, 1971.