

УДК 664.23.036/057

DOI: 10.15372/ChUR2024596

EDN: QMIZZI

Интенсификация процессов разрушения крахмальных зерен, желатинизации и гидролиза при механической обработке водно-крахмальной суспензии

А. А. ПОЛИТОВ, С. А. МЫЗЬ, В. В. АКСЁНОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия**E-mail: anpolitov@yahoo.com*

(Поступила 21.05.2024; после доработки 19.07.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Рассмотрены процессы набухания, диспергирования, растворения и гидролиза картофельного крахмала при термическом нагреве водно-крахмальной суспензии в термошейкере и при механической обработке в гидроимпульсном реакторе. Подобраны условия механической обработки и нагрева, обеспечивающие одинаковые скорости нагревания суспензии в обоих устройствах. Это дало возможность разделить влияние термического и механического воздействия на крахмальные зерна и установить, что при механической обработке при температурах ниже температуры желатинизации происходит диспергирование крахмальных зерен, за которым следует желатинизация, в то время как при нагревании сначала происходит желатинизация крахмальных зерен, а затем наблюдается их разрушение. Показано, что при механическом воздействии через 40 мин обработки уже около 70 % амилозы, содержащейся в крахмальных гранулах, переходит в раствор, в то время как при термической обработке в течение такого же времени заметного выхода амилозы в раствор не наблюдается. Установлено, что при механической обработке водно-крахмальной суспензии в раствор выходят сразу и амилоза, и амилопектин, тогда как при нагревании сначала преимущественно растворяется амилоза и только после нагревания суспензии в течение 340 мин при 95 °С начинается растворение (выщелачивание) амилопектина. Скорость начальной стадии кислотного гидролиза крахмала при 90 °С и рН 2.4 при механической обработке приблизительно в 3 раза выше, чем при нагреве суспензии в термошейкере. При более продолжительной обработке скорость механохимического гидролиза снижается и превышает скорость термического гидролиза только в 1.3 раза.

Ключевые слова: крахмал, гидролиз, гидродинамические воздействия, стадии растворения крахмала

ВВЕДЕНИЕ

В связи с истощением минеральных ресурсов и поиском нового сырья для химической промышленности, изменением климата и сокращением биоразнообразия планеты необходимо развивать зеленые технологии переработки возобновляемых биоресурсов. К таким зеленым технологиям относят биотехнологии и механохимические безотходные технологии. Поскольку возобновляемые биоресурсы – это в основ-

ном твердые субстраты, их биотехнологическая переработка, в отличие от переработки жидких субстратов, представляет собой менее изученную научную задачу, решение которой чрезвычайно актуально. Для ее решения необходимо исследование механизмов протекания ферментативного гидролиза твердых природных биополимеров, таких как крахмалы и белки, входящие в состав зерна, гликопротеины, входящие в состав клеточных стенок дрожжей и водорослей, лигноцеллюлозный растительный мате-

риал. Механическую обработку твердых биополимеров с химическими и ферментативными реакциями можно осуществлять как в твердой фазе, так и в составе суспензий. Такая обработка и процессы, ее сопровождающие, лежат в основе упомянутых выше зеленых технологий.

Различные способы механической обработки веществ можно разделить на три типа [1]. По первому типу обработка вещества производится между двумя поверхностями, при так называемом стесненном воздействии на вещество. Результат такого воздействия зависит от его силы и длительности, температуры и физических характеристик вещества, таких как теплопроводность, вязкоупругость и др. Этот тип реализуется в шаровых мельницах, при прессовании и экструзии веществ. При втором типе обработки реализуется свободное механическое воздействие, когда обрабатываемое вещество свободно ударяется или трется об инертную поверхность или о другое вещество. Результат такого воздействия зависит от скорости удара, температуры вещества и его физических характеристик. Такой тип воздействия происходит в вихревых и струйных мельницах, а также в дезинтеграторах. Третий тип механической обработки осуществляется через жидкую среду. К таким видам обработки относится обработка ультразвуком, гидродаром, а также обработка в гидромеханических импульсных устройствах. В последних устройствах проводится крупнотоннажная обработка зерна для производства кормовых ингредиентов и модельная обработка крахмала для изучения протекающих при его обработке механизмов.

Промышленная переработка зерна в гидромеханических устройствах в инновационные высокоэнергетические кормовые ингредиенты для высокоинтенсивного животноводства является важным примером механохимических технологий переработки возобновляемого сырья [2]. Биотехнологическая конверсия зернового сырья в глюкозный концентрат осуществляется в гидроимпульсных или роторно-пульсационных аппаратах. Суть переработки – механоферментативная конверсия углеводов, входящих в состав зерна, в глюкозу и другие сахара. Линии по производству таких кормовых ингредиентов работают в передовых хозяйствах Сибирского Федерального округа, Татарстана, в Латвии.

Производительность рабочей линии последнего поколения достигает 5.4 тыс. т в год по жидким и 7.5 тыс. т по сухим кормовым ингредиентам. Поскольку в качестве катализаторов гидролиза используются гидролазные фермен-

ты, а процесс конверсии углеводов в сахара эффективно происходит при механической обработке, такой механохимический процесс является механоферментативным. Практические успехи механоферментативной технологии переработки зерна выдвигают запрос как на расширение линейки кормовых продуктов, так и на увеличение энергоэффективности технологии, что невозможно сделать без понимания механизмов физико-химических процессов, происходящих в зерновых и крахмальных суспензиях при их обработке в механоферментативном реакторе.

Желатинизация и растворение крахмалов являются ключевыми физико-химическими стадиями, которые определяют эффективную переработку зерна и крахмалов в глюкозно-зерновые и глюкозно-мальтозные патоки. При желатинизации происходит одновременно несколько процессов: диффузия воды внутри крахмальной гранулы при ограниченном набухании, исчезновение двулучепреломления, потеря кристалличности гранулы, эндотермические фазовые переходы, преимущественное набухание гранулы после потери двулучепреломления. Желатинизация протекает в два этапа. Первый – ограниченное набухание – происходит около температуры желатинизации 60–75 °С и характеризуется низким уровнем солубилизации. Второй этап происходит при температуре выше 90 °С – гранулы набухают и разрушаются, что приводит к более или менее полной солубилизации [3].

Растворимость крахмалов зависит от их ботанического происхождения и условий растворения. Известно, что нативный крахмал имеет ограниченную растворимость в воде. При нагревании выше температуры желатинизации и перемешивании в избытке воды происходит преимущественное растворение (выход в раствор) амилозы (молекулярная масса порядка 10^5 Да) и в меньшей степени амилопектина (молекулярная масса порядка 10^7 Да). Так, например, за 4 ч растворения кукурузного или соргового крахмала в воде при 85 °С амилопектина растворяется в 5–20 раз меньше, чем амилозы, и эта величина зависит от соотношения амилоза/амилопектин в крахмальном зерне. Общее содержание растворенного крахмала при приведенных выше условиях составляет 1–9 % [4].

Цель работы – изучение влияния интенсивной механической обработки водно-крахмальной суспензии на процессы желатинизации и растворения крахмальных зерен, а также на скорость кислотного гидролиза растворенного крахмала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидроимпульсный механохимический реактор и механическая обработка водно-крахмальной суспензии

За основу гидроимпульсного механохимического реактора взяты роторно-импульсные аппараты, описанные в [5]. Рабочая камера представляет собой пару ротор-статор. На роторе и статоре проделаны прорезы таким образом, что при движении ротора его прорезы периодически перекрывают прорезы статора. Жидкая фаза под действие центробежной силы двигается через прорезы ротора и статора из-за их периодического перекрывания периодическими импульсами, откуда и название такого аппарата. В используемой нами рабочей камере диаметр ротора составлял $15 \cdot 10^{-2}$ м, ширина зазора между ротором и статором – $0.45 \cdot 10^{-3}$ м, угловая скорость вращения ротора – 50 об/с. Следуя расчетам, приведенным в работе [6], можно определить некоторые параметры гидродинамических процессов в нашем аппарате: величина сдвиговой скорости около 10^4 с⁻¹, перепад давления в рабочей камере составляет 0.6–0.2 МПа. Периодическое сжатие–растяжение жидкой среды с частотой, равной частоте вращения ротора (ω), умноженной на количество прорезей на его окружности (n), равно 34. В нашем случае частота периодического сжатия–растяжения среды составляет 1–2 кГц в зависимости от рабочей частоты аппарата. Эти расчетные частоты далеки от ультразвуковых, однако при дросселировании жидкости из объема с большим давлением в объем с меньшим давлением могут возникать турбулентные вихри, распад которых приводит к возникновению ультразвуковых колебаний и ультразвуковой кавитации в обрабатываемой суспензии или эмульсии. Возникновение ультразвуковой кавитации было доказано с помощью химической дозиметрии [7].

В лаборатории механоферментативной конверсии твердых биополимеров Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН (Новосибирск) на основе роторно-импульсной рабочей камеры разработаны гидроимпульсные механоферментативные реакторы серии ГИФР от лабораторных реакторов объемом $5 \cdot 10^{-3}$ м³ (ГИФР-5) до промышленных реакторов объемом 3 м³ (ГИФР-3000). В исследовательских лабораторных реакторах типа ГИФР можно работать как при обычном атмосферном давлении, так и в гидротермальных условиях при давлении

до 0.15 МПа и температуре 120–130 °С. В исследовательский реактор предусмотрена также подача инертных или реакционных газов, а материал реактора позволяет проводить реакции в агрессивных кислых и щелочных средах. Реактор термостатируется с помощью контура водяного охлаждения и теплоизоляционного кожуха, температура обрабатываемой среды внутри реактора контролируется на выходе и на входе в гидроимпульсный узел. В результате интенсивного перемешивания температура в разных частях реактора объемом 5 л (ГИФР-5) различается в пределах 1 °С.

В таких реакторах производятся не только высокоэнергетические и высокопротеиновые кормовые ингредиенты, но и различные материалы на основе твердых биополимеров, такие как резистентные крахмалы или органо-неорганические гибридные материалы для нефтяной промышленности [8].

Термическая обработка водно-крахмальной суспензии

Термическую обработку водно-крахмальной суспензии проводили в конической колбе, помещенной в термошейкер STEGLER SB-22 (Китай) с водяной баней и линейным перемещением. Все эксперименты в термошейкере выполнялись при 150 качаний в минуту. Для отбора аликвоты через заданное время термошейкер останавливали, открывали колбу и проводили отбор пробы в течение 10–15 с. Затем перемешивание возобновлялось. Такой отбор пробы приводил к большому отклонению измеряемой температуры от средней величины.

Кислотный гидролиз крахмала выполняли при постоянном нагреве около 90 °С. Требуемая температура в термошейкере задавалась программой и контролировалась предварительно откалиброванной термпарой. С учетом процедуры отбора проб температура в экспериментах составляла 89.4 ± 0.7 °С. Температура в аппарате ГИФР-5 поддерживалась постоянной при таком подборе количества проточной воды в единицу времени в охлаждаемом контуре реактора, при котором устанавливалось равновесие между выделяемым теплом в механическом узле реактора и отдаваемым теплом через охлаждаемый контур и корпус реактора. Отбор проб при проведении гидролиза в ГИФР-5 проводился при работающем реакторе. Температура водно-крахмальной суспензии при таком отборе составляла 89.8 ± 0.2 °С.

Контроль температуры

Выставляемую на термодатчиках температуру как в термошейкере, так и в реакторе ГИФР-5 контролировали по двум термодарам типа К (хромель-алюмель). Контрольная термодара калибровалась по двум точкам: при 0 °С по смеси лед-вода и по температуре кипения воды при известном атмосферном давлении. Считалось, что в температурном интервале 0–100 °С термоэлектродвижущая сила (термо-ЭДС) термодары остается постоянной.

Материалы

В экспериментах использовался крахмал, выделенный в лаборатории из картофеля сорта Розара промыванием картофельной мезги водой, с последующей седиментацией, фильтрованием и сушкой крахмала в потоке сухого воздуха при температуре не выше 40 °С. Растворы крахмала получали из водно-крахмальной суспензии двумя способами: 1) на установке ГИФР-5; 2) на водяной бане с шейкером объемом 500 мл. Для этого водно-крахмальную суспензию с массовой долей крахмала 0.1 % помещали в баню и в ГИФР, нагревали в обоих случаях с одинаковой скоростью от 24.5 до 95 °С. Начиная с 30 мин (температура 53.2±0.7 °С), каждые 5 мин отбирали пробы. Пробы центрифугировали, затем отбирали аликвоту раствора крахмала. Искомую концентрацию определяли в соответствии с методикой, предложенной в [9], по предварительно построенному калибровочному графику. Калибровочный график строили по пяти точкам с концентрациями крахмала 0.1, 0.075, 0.05, 0.025 и 0.0125 г/л, исходя из стандартного раствора крахмала. Стандартный раствор крахмала готовили следующим образом: 0.025 г крахмала помещали в колбу с 0.25 л воды и нагревали при 95 °С на водяной бане с шейкером в течение 1 ч.

Проведение кислотного гидролиза

К раствору крахмала добавляли расчетное количество соляной кислоты (HCl, квалификация "х. ч.", ГОСТ 3118-77) для достижения pH 2.5±0.2. Пробы для анализа степени гидролиза отбирали через 10, 15, 20, 30 мин.

Методы исследования

Турбидиметрические измерения водно-крахмальных суспензий на длине волны 500 нм и спектрофотометрические измерения поглоще-

ния йодно-амилозного комплекса выполняли на спектрофотометре Cary 502 (Varian, США). Для получения йодно-амилозного комплекса использовали раствор йода и йодид калия, который готовили по стандартной методике: 1 г кристаллического йода (согласно ГОСТ 4159-79) и 1.5 г йодида калия (согласно ГОСТ 4232-74) помещали в фарфоровую чашку, добавляли 10 мл дистиллированной воды и растирали пестиком до полного растворения йода. Полученный раствор количественно переносили в склянку с пришлифованной пробкой, добавляли 200 мл дистиллированной воды. К 20 мл разбавленного раствора крахмала добавляли 200 мкл раствора йода в йодиде калия. Оптическую плотность растворов определяли в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 670 нм. Процент выхода крахмала из раствора рассчитывали по калибровочному графику на основе стандартного раствора крахмала.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) образцов исследовали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies, США). Для разделения компонентов крахмала (амилозы и амилопектина) использовали колонку PL aquagel-OH MIXED, 8μ, 300 × 7.5 мм. Температура колонки поддерживалась 30 °С. Для определения вышедших из колонки полимеров использовался рефрактометрический детектор. Калибровку колонки проводили с помощью стандартных образцов полиэтиленоксида с молекулярными массами 0.4, 1, 20, 130, 500 и 1500 кДа, произведенных фирмой Agilent Technologies. В качестве элюента использовали 0.02 % водный раствор азидата натрия, скорость потока – 1 мл/мин. В этот же раствор для калибровки вводили стандартные образцы полиэтиленоксида в таком количестве, чтобы их концентрация составляли 0.05 %. Для обработки полученных результатов и расчета ММР использовали программу Agilent GPC Data Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Скорость нагрева суспензии при механической и термической обработке

Для конверсии крахмала в сахара в промышленных установках процесс должен происходить при высокой концентрации водно-крахмальных суспензий. В таких установках доля дисперсной фазы может достигать до 30 %, что приводит к диффузионным затруднениям при подводе фер-

ментов и отводе продуктов из зоны реакции. Проведение таких реакций в гидроимпульсных механоферментативных реакторах обеспечивает интенсивный массоперенос и практически полное протекание гидролиза за несколько часов, в то время как при обычном перемешивании в водяной бане реакция не идет более чем на несколько процентов за сутки. При механической обработке происходит механический сдвиг вязкой среды, ее растяжение и сжатие, образование и схлопывание гидродинамических кавитационных пузырьков. За счет перечисленных физических явлений в вязких средах могут происходить нагревание внутри суспензии из-за внутреннего трения и схлопывание кавитационных пузырьков. Как механические напряжения в суспензии, так и локальный разогрев могут приводить к разрушению крахмальных зерен и вызывать химические реакции. Для понимания вклада термической и механической составляющей в разрушение крахмальных зерен был подобран режим работы механоферментативного реактора, при котором скорость разогрева в нем 0.1 % водно-крахмальной суспензии совпала со скоростью разогрева этой же суспензии в термошейкере. На рис. 1 представлены кривые нагревания суспензии в обоих устройствах. Видно, что скорости нагревания водно-крахмальных суспензий в бане и в ГИФР-5 практически совпадают. При более высокой концентрации увеличивается вязкость водно-крахмальных суспензий и не удается получить равенство скоростей их нагрева.

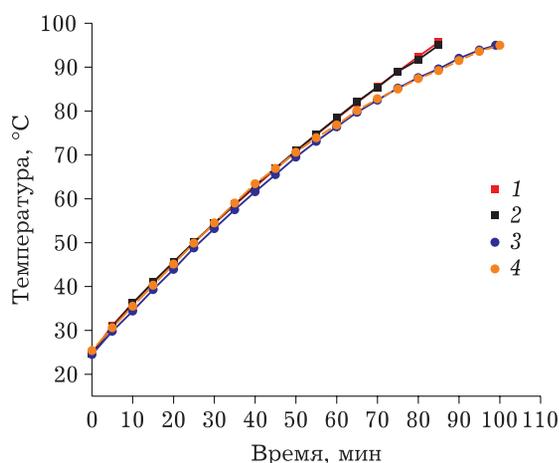


Рис. 1. Кривые нагревания водно-крахмальных суспензий в процессе эксперимента: в реакторе ГИФР-5 (1, 2) и в термошейкере (3, 4). Здесь и на рис. 2–4: ГИФР-5 – гидроимпульсный механоферментативный реактор.

Измерение мутности крахмальных суспензий

Было обнаружено, что при увеличении времени как термической, так и механической обработки 0.1 % водно-крахмальной суспензии раствор из мутного становится прозрачным, что можно объяснить изменением размера частиц в процессе обработки. Количественно размер рассеивающих частиц можно определить из турбидиметрических измерений, которые были выполнены при длине волны 500 нм. Оптическую плотность раствора при выбранном времени обработки измеряли трижды. Усредненные данные изменения (просветления) оптической плотности представлены на рис. 2.

Видно, что просветление суспензии при механической обработке происходит значительно быстрее и при меньших температурах, чем просветление той же суспензии при нагревании в бане. Для объяснения кривых просветления от времени обработки (см. рис. 2) можно воспользоваться уравнением Рэлея для рассеяния падающего света на непрозрачных непоглощающих частицах [10]:

$$R = 24\pi^2 \cdot \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4} I_0 = \tau \cdot I_0 \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; R – общий световой поток, рассеянный единицей объема дисперсной системы во всех направлениях; n и n_0 – показатели преломления частиц и среды соответственно; N – число частиц в рассеиваемом объеме; V – рассеиваемый объем; λ – длина волны падающего света; τ – мутность дисперсной системы, м^{-1} .

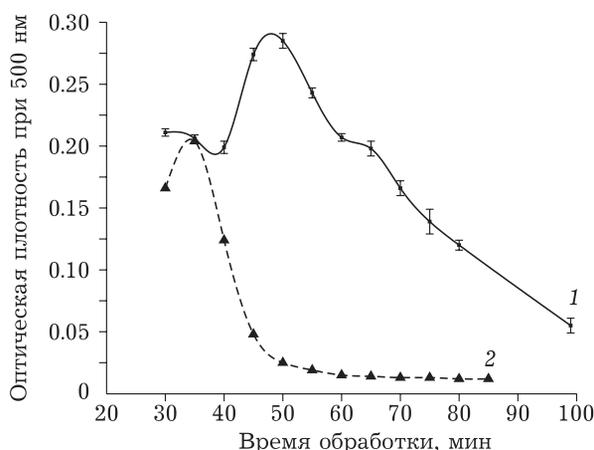


Рис. 2. Изменение оптической плотности водно-крахмальной суспензии при обработке в термошейкере (1) и в реакторе ГИФР-5 (2).

Учитывая узкое распределения крахмальных зерен по размеру (для картофельного крахмала $D_{50} = 40 \pm 20$ мкм) и низкую концентрацию суспензии (0.1 %), можно считать, что частичная концентрация крахмальных зерен в суспензии меняется мало и снижение оптической плотности суспензии можно объяснить изменением размера крахмальных зерен. В начале обработки за счет интенсивной седиментации крупных частиц измерение оптической плотности суспензий происходит с большой погрешностью, начиная с 30 мин кривые просветления суспензии при механической и термической обработке хорошо воспроизводятся. Согласно полученным результатам (см. рис. 2), вначале происходит увеличение оптической плотности. Это можно объяснить набуханием зерен вследствие солубилизации и увеличением объема частиц V , что по уравнению (1) приводит к увеличению рассеивания и, соответственно, оптической плотности. Дальнейшее снижение оптической плотности и просветление суспензий можно объяснить как уменьшением размера крахмальных зерен, так и уменьшением их коэффициента преломления. В соответствии с литературными данными коэффициенты преломления воды и крахмала при 20 °С равны 1.33 и 1.54 соответственно [11, 12]. При дальнейшей механической и термической обработке крахмала идет его солубилизация, и его зерна заполняются водой. Это приводит к снижению разности между квадратами коэффициентов преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды в числителе уравнения (1) и, как результат, уменьшению величины рассеяния R .

Из приведенных на рис. 2 данных видно, что и солубилизация, и растворение крахмальных гранул при механической обработке протекает намного эффективнее и заканчивается через 50 мин при 70 °С, в то время как при этой же температуре в термошейкере процесс растворения далек от завершения.

Растворение крахмала при его термической и механической обработке

Количественно переход молекул крахмала в раствор определяли по интенсивности спектра йодно-амилозного комплекса при $\lambda = 670$ нм с использованием калибровочной кривой. Аликвоты, содержащие раствор крахмала, отбирали через одинаковое время и примерно при одинаковой температуре. Результаты растворения крахмала представлены на рис. 3. Полному рас-

творению (100 %) соответствует концентрация крахмала в растворе, равная 0.1 %.

Сравнение двух кривых растворения позволяет вычлнить роль сдвига при механическом воздействии. Так, за одинаковое время (45 мин) при приблизительно одинаковой температуре (66 и 67 °С) механический сдвиг суспензии приводит к увеличению растворимости крахмала в 3.6 раза. Кроме этого видно, что 90 % крахмала при механической обработке растворяется за 45 мин, в то время как при нагреве – только за 100 мин. Для полного растворения крахмала при нагревании требуется более длительное время.

Состав растворенного крахмала при механической обработке и нагревании водно-крахмальной суспензии

На рис. 4 показаны типичные гель-хроматограммы растворенного крахмала при различных вариантах обработки.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что при механической обработке в ГИФР-5 растворяются сразу и амилоза, и амилопектин, тогда как при растворении в термошейкере растворяется сначала амилоза и только после длительного нагрева при температуре 95 °С начинается растворение (выход в раствор) амилопектина. Сопоставляя данные по седиментации водно-крахмальных суспензий, растворению крахмала и гель-хроматограммы (см. рис. 2–4 соответственно), селективное растворение можно объяснить тем, что при механиче-

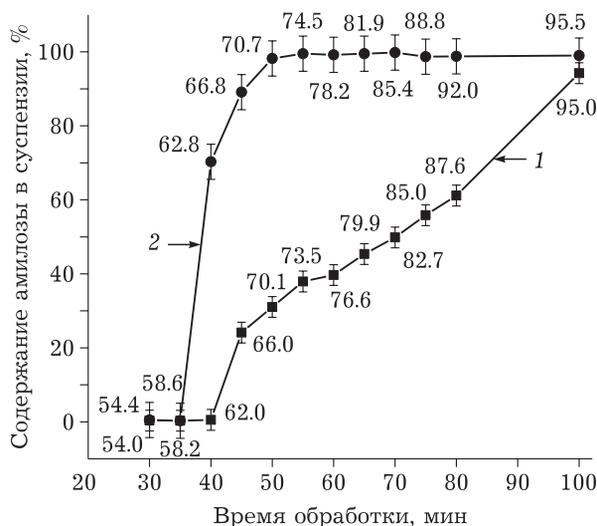


Рис. 3. Кривые растворения водно-крахмальной суспензии при обработке в термошейкере (1) и в реакторе ГИФР-5 (2). Числа на графиках соответствуют температуре суспензии, °С.

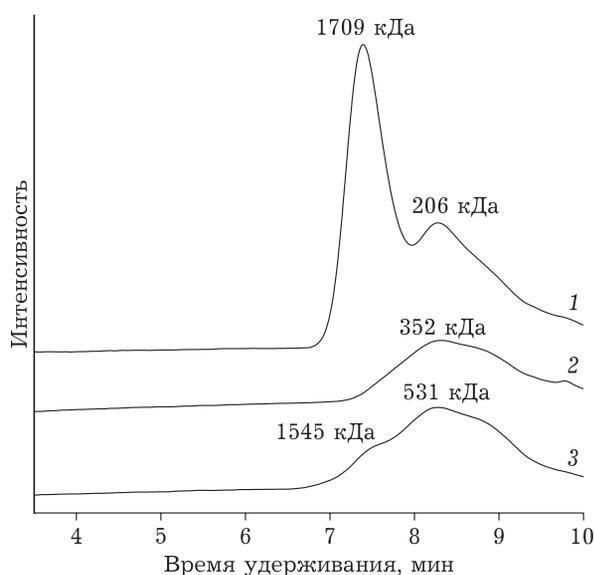


Рис. 4. Гель-хроматограммы компонентов крахмала, перешедших в раствор: после 100 мин неизотермической обработки в ГИФР-5 (1) и термошейкере (2); после 340 мин обработки в термошейкере в изотермическом режиме при 95 °С (3).

ской обработке происходит сначала разрушение или деформация крахмальных зерен, а потом их набухание. При нагревании происходит сначала набухание, а только затем желатинизация и разрушение набухших зерен. В результате разрушения зерна молекулы амилопектина выходят наружу вместе с молекулами амилозы, в то время как при нагревании сохранившаяся внешняя оболочка крахмального зерна пропускает меньшие по размеру молекулы амилозы и только затем большие молекулы амилопектина.

Гидролиз раствора крахмала

Роль сдвига на скорость гидролиза при одинаковых температурах при механической обработке и нагревании изучали при 90 °С. Гидролиз крахмального раствора проводили в разбавленной соляной кислоте, что представляет интерес с точки зрения зеленых (экологически безопасных) технологий. После добавления расчетного количества соляной кислоты к 0.1 % раствору крахмала в воде в режиме неизотермического нагрева суспензию обрабатывали в гидроимпульсном реакторе ГИФР-5 и в термошейкере с одинаковыми скоростями нагрева (см. рис. 1). Степень протекания реакции контролировали по интенсивности поглощения йодно-амилозного комплекса. Результаты представлены на рис. 5. Механохимическую обработку можно также назвать механотермической, потому что

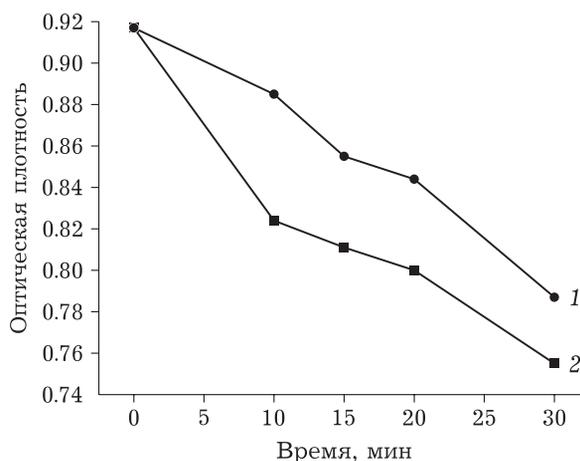


Рис. 5. Кислотный гидролиз при термической и механохимической обработке при 90 °С. Кинетические кривые при нагреве (1), при нагреве и механической обработке (2).

механическая обработка происходит при температуре 90 °С.

Согласно полученным данным, скорость начальной стадии кислотного гидролиза крахмала при 90 °С и pH 2.5 при механической обработке приблизительно в 3 раза выше, чем при нагреве суспензии в бане. При более продолжительной обработке скорость механохимического гидролиза снижается и превышает скорость термического гидролиза только в 1.3 раза. Такое различие кинетических кривых можно объяснить тем, что механическое воздействие приводит к деформации больших молекул амилопектина, делая более доступными гликозидные связи для гидролиза. Подобной деформацией полимерных молекул объясняют изменение вязкости в неньютоновских жидкостях при сдвиге. По мере развития реакции масса молекул амилопектина вместе с их размером уменьшаются, что делает влияние механической обработки менее заметным. Похожие результаты были получены в [7] с тем различием, что в цитируемой работе кислотному гидролизу подвергались крахмальные гранулы и концентрация кислоты была в десятки раз выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механическая обработка конденсированных тел, даже в случае только хрупкого разрушения, всегда сопровождается нагревом [13]. В настоя-

щей работе благодаря тщательно подобранным условиям эксперимента удалось провести механическую обработку при той же температуре, при которой выполняли термическую обработку водно-крахмальных суспензий. Механическую обработку при заданной температуре можно считать термомеханической и, сравнив ее с термической обработкой, предложить следующие механизмы растворения картофельного крахмала.

При механической обработке водно-крахмальной суспензии выход молекул амилозы и амилопектина наблюдается до желатинизации при температурах 55–58 °С. Возможно, сдвиговые деформации ускоряют процесс желатинизации при механической обработке крахмала. Выход молекул амилопектина с молекулярной массой порядка 10^6 Да можно объяснить либо разрушением, либо значительной деформацией оболочки крахмала, которая делает возможным выход больших молекул. При дальнейшей механической обработке происходит интенсивное растворение крахмала и просветление крахмальной суспензии. Увеличение растворимости может быть связано с солубилизацией, в результате которой происходит набухание, ослабление молекулярных связей между молекулами крахмала в грануле и их выход в раствор. Механическая обработка приводит к интенсификации процессов солубилизации либо за счет деформации и разрыва крахмальной оболочки, либо за счет прямого диспергирования крахмального зерна. Полученные данные не указывают однозначно на разрушение или деформацию гранул, для уточнения механизма нужно расширить используемые экспериментальные методы.

При нагревании водно-крахмальной суспензии происходит набухание зерен, желатинизация и медленное растворение крахмала при 45–70 °С. При этом в раствор выделяется преимущественно амилоза. Амилопектин выходит в раствор при более высокой температуре после разрушения набухших крахмальных зерен. Ранее разрушение крахмальных зерен при гидромеханической обработке наблюдали в [14], однако качественного различия растворения крахма-

ла при механической и термической обработке на приведено.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 122011700261-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rumpf H. Beanspruchungstheorie der Prallzerkleinerung // Chem. Ing. Tech. 1959. Vol. 31, No. 5. P. 323–337. (In Germ.).
- 2 Аксенов В. Биотехнологические основы глубокой переработки зернового крахмалосодержащего сырья. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing, 2013. 156 с.
- 3 Colonna P., Buleon A. Thermal transitions of starches // Starche: Characterization, Properties, and Applications / A. C. Bertolini (Ed.). Boca Raton: CRC Press, 2009. P. 71–102.
- 4 Jackson D. S., Waniska R. D., Rooney L. W. Differential water solubility of corn and sorghum starches as characterized by high-performance size-exclusion chromatography // Cereal Chem. 1989. Vol. 66, No. 3. P. 228–232.
- 5 Балабышко А. М., Зимин А. И., Ружицкий В. П. Гидромеханическое диспергирование. М.: Наука, 1998. 330 с.
- 6 Долинский А. А., Иваницкий Г. К., Ободович А. Н. Использование механизмов ДИВЭ при роторно-пульсационной обработке гетерогенных сред // Пром. теплотехника. 2008. Т. 30, № 4. С. 3–13.
- 7 Лосев Н. В., Макарова Л. И., Липатова И. М. Влияние интенсивных механических воздействий на скорость кислотного гидролиза крахмала // Журн. приклад химии. 2003. Т. 76, № 6. С. 1025–1029.
- 8 Meshalkin V., Akhmetov A., Lenchenkova L., Nzioka A., Politov A., Strizhnev V., Telin A., Fakhreeva A. Application of renewable natural materials for gas and water shutoff processes in oil wells // Energies. 2022. Vol. 15, No. 23. Art. 9216.
- 9 Панова Т. М., Щеголев А. А. Технология и оборудование для переработки растительного сырья: метод. указания. Екатеринбург: УГЛТУ, 2010. 16 с.
- 10 Шукин Е. Д., Перцев А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия: учебник. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
- 11 Таблицы физических величин: справочник / под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
- 12 Borsh J., Sarko A., Marchessault R. H. Light scattering analysis of starch granules // J. Colloid Interface Sci. 1972. Vol. 41, No. 3. P. 574–587.
- 13 Уракаев Ф. Х., Поздняков О. Ф., Болдырев В. В., Савинцев Ю. П. Кинетика и механизм выделения летучих продуктов при раскалывании монокристаллов неорганических соединений // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19, № 6. С. 1442–1447.
- 14 Липатова И. М., Юсова А. А., Морыганов А. П. Исследование деструкции крахмала при механическом способе получения гелеобразных материалов на его основе // Журн. приклад химии. 2000. Т. 73, № 8. С. 1372–1376.