

УДК 664.2:[504.75+544.54]

МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАХМАЛА В РЕЗУЛЬТАТЕ ЕГО ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В. В. ЛИТВЯК¹⁾, А. Н. БАТЯН²⁾, В. А. КРАВЧЕНКО²⁾

¹⁾Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию,
ул. Козлова, 29, 220037, Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет,
Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова,
ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Беларусь

Установлено, что облучение картофельного крахмала ускоренными электронами (доза от 110 до 440 кГр) приводит к значительной аморфизации его структуры с сохранением морфологии. При облучении дозами до 440 кГр происходит заметная деструкция макромолекул крахмала, при этом вклад окислительных процессов незначителен. Аморфизация и деструкция цепей картофельного крахмала повышают его кислотность и растворимость. Возрастает общая титруемая кислотность, обусловленная образованием органических кислот (шавелевой, яблочной, молочной, уксусной, лимонной и янтарной). В облученном крахмале наблюдалось накопление количества 5-гидроксиметилфурфурола при росте дозы облучения. Физико-химические свойства облученного крахмала не постоянны. Через определенное время кислотность и растворимость облученных крахмалов существенно понижаются, вплоть до получения крахмалов полностью нерастворимых в воде. Наиболее оптимальным способом стабилизации физико-химических свойств может оказаться контактная сушка на вальцовых сушилках или экструзионная обработка облученного крахмала совместно с сухим льдом (твердая форма углекислого газа), который добавляется в количестве 1–3 % к массе сухих веществ. Предварительная экструзионная обработка или контактная сушка 30–40 % крахмальной суспензии на вальцовых сушилках при температуре 120–180 °С приводит к клейстеризации (разрушению крахмальных гранул), которая может вызвать повышение эффекта облучения вследствие увеличения возможных вариантов рекомбинации полимерных цепей крахмала.

Ключевые слова: ускоренные электроны; модифицированные крахмалы; аморфизация; деструкция; растворимость в холодной воде; инактивация микрофлоры.

Образец цитирования:

Литвяк В. В., Батян А. Н., Кравченко В. А. Модификация физико-химических и экологических свойств крахмала в результате его электронного облучения // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 3. С. 62–72.

For citation:

Litvyak V. V., Batian A. N., Kravchenko V. A. Modification of physical-chemical and ecological properties of starch as a result of its electron exposure. *J. Belarus. State Univ. Ecol.* 2018. No. 3. P. 62–72. (in Russ.).

Авторы:

Владимир Владимирович Литвяк – доктор технических наук, доцент; главный научный сотрудник.

Анатолий Николаевич Батян – доктор медицинских наук, профессор; заведующий кафедрой экологической медицины и радиобиологии.

Вячеслав Анатольевич Кравченко – кандидат биологических наук; доцент кафедры экологической медицины и радиобиологии.

Authors:

Vladimir V. Litvyak, doctor of science (technical), associate professor; chief researcher.

besserk1974@mail.ru

Anatoly N. Batian, doctor of science (medical), professor; head of the department of environmental medicine and radiobiology. *ant_b@tut.by*

Viacheslav A. Kravchenko, PhD (biology); associate professor of the department of environmental medicine and radiobiology. *kravchenko.v.anat@gmail.com*

MODIFICATION OF PHYSICAL-CHEMICAL AND ECOLOGICAL PROPERTIES OF STARCH AS A RESULT OF ITS ELECTRON EXPOSURE

V. V. LITVYAK^a, A. N. BATIAN^b, V. A. KRAVCHENKO^b

^aScientific and practical Centre for foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus,
Kozlova street, 29, 220037, Minsk, Belarus

^bBelarusian State University, International Sakharov Environmental Institute,
Dolgobrodskaya street, 23/1, 220070, Minsk, Belarus
Corresponding author: V. V. Litvyak (besserk1974@mail.ru)

It has been established that exposure of potato starch with accelerated electrons (a dose of 110 to 440 kGy) leads to a significant amorphization of its structure with preservation of morphology. At exposure doses of up to 440 kGy, there is a noticeable destruction of starch macromolecules, and the contribution of oxidizing processes is insignificant. Amorphization and destruction of chains of potato starch increase its acidity and solubility. The increase in total titrated acidity, which may be due to the formation of organic acids (oxalic, malic, lactic, acetic, citric and succinic). In the exposed starch, an accumulation of 5-hydroxymethylfurfural was observed with an exposed in the exposure dose. The physicochemical properties of exposed starch are not constant. After a certain time, the acidity and solubility of exposed starches are substantially reduced, until the starches are completely insoluble in water. The most optimal way to stabilize the physical and chemical properties may be contact drying on roller dryers or extrusion treatment of exposed starch together with dry ice (solid form of carbon dioxide), which is added in an amount of 1–3 % to the mass of solids. Pre-extrusion or contact drying of 30–40 % starch suspension on roller dryers at a temperature of 120–180 °C leads to gelatinization (destruction of starch granules) and may cause an increase in the effect of exposure due to an increase in possible recombination options for polymer chains of starch.

Key words: accelerated electrons; modified starches; amorphization; destruction; solubility in cold water; inactivation of microflora.

Введение

Известно, что немодифицированный крахмал плохо растворяется в холодной воде. Повышенной растворимостью обладают модифицированные крахмалы, в том числе окисленные, вследствие чего они широко востребованы в стройиндустрии, целлюлозно-бумажной, текстильной и в пищевой промышленности [1–4].

Растворимость высокомолекулярных соединений и, в частности, полисахаридов, определяется их фазовым и релаксационным состояниями, надмолекулярной структурой, конфигурацией цепи, молекулярно-массовыми характеристиками и термодинамическим качеством растворителя.

Согласно [5], вода при комнатной температуре является термодинамически плохим растворителем для крахмала. Традиционный прием повышения растворимости крахмала в холодной воде заключается в снижении молекулярной массы составляющих его гомополисахаридов (амилозы и амилопектина) путем деструкции [2; 3].

Среди различных способов деструкции крахмала важное место занимает радиационно-химическая деструкция [6–13]. Радиолizu крахмала под действием γ -облучения посвящен ряд статей [6–11] и обзоров [12; 13]. Модификация крахмала при электронном облучении изучена в меньшей степени, несмотря на экологические и экономические преимущества электроннолучевой обработки по сравнению с рентгеновским и γ -облучением. Электронное облучение применяют для интенсификации процесса формирования смесей синтетических сополимеров и крахмала [14]. Запатентована комбинация химической и радиационной деструкции крахмала с целью повышения его растворимости в холодной воде уже при небольших дозах электронного облучения (порядка 10 кГр) [4]. Однако сравнительно высокая растворимость (52 %) крахмала, обработанного кислотой, достигается только при его высушивании до содержания влаги 5 %. Сочетание воздействий различной природы ухудшает технологичность и экологичность радиационного процесса, увеличивает энергетические затраты.

В работах [4; 14] однозначно констатируется деструкция макромолекул при электроннолучевой обработке. В то же время информация о влиянии электронного облучения на фазовую структуру крахмала, насколько нам известно, в литературе отсутствует, хотя свойства высокомолекулярных соединений, включая растворимость, зависят не только и не столько от молекулярной, сколько от надмолекулярной организации, прежде всего, от фазового состояния.

Цель исследования – оценка влияния степени облучения картофельного крахмала ускоренными электронами на его фазовую, морфологическую и молекулярную структуру, растворимость, а также кислотность.

Материалы и методы исследований

Объект исследования – картофельный крахмал производства ОАО «Лидапищеконцентраты» [15]. Образцы нативного крахмала с естественной влажностью (12 %), расфасованные в полиэтиленовые пакеты, облучали электронным пучком на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10 (НПО «Торий», Москва). Энергия пучка ускоренных электронов составляла 6–7 МэВ, а величины доз облучения – 110, 220, 330 и 440 кГр. Поскольку облучение проводилось при значительных величинах доз, процесс сопровождался разогревом облучаемых материалов. Для предотвращения расплавления полиэтиленовой упаковки облучение выполнялось в несколько приемов. Поддон с образцами крахмала периодически выводился из зоны действия пучка электронов для охлаждения, при этом температура облучаемых материалов не превышала 50–60 °С.

Фазовую структуру крахмала оценивали методом широкоугольной дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре HZG 4A в режиме «регистрации по точкам» (дифрактометр HZG 4A, CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Образцы для съемки готовили методом прессования в виде плоских дисков одинаковой массы. Степень кристалличности рассчитывали как отношение I_k/I_o , где I_k – интенсивность дифракции на кристаллических областях. Значение I_k определяли по разности I_o и I_a , где I_a – интенсивность аморфного гало.

Морфологию крахмала исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Порошки крахмала металлизировали тонким слоем золота в вакуумной установке EMITECH K 550X.

ИК-спектры образцов нативного и облученного картофельного крахмала записывали на ИК-Фурье спектрофотометре FPR-8601 PC. Образцы готовили методом «затирания в кювету».

Определение количества 5-гидроксиметилфурфурола и органических кислот (щавелевой, яблочной, молочной, уксусной, лимонной и янтарной) проводилось хроматографически с использованием высокоэффективного жидкостного хроматографа Agilent Technologies 1200 Series с диодноматричным детектором и применением хроматографических колонок Eclipse XDB-C18, 5 мкм (4,6×150 мм) и Zorbax SB-Aq, 5 мкм (3×250 мм).

Влажность крахмала оценивали по известной методике [16].

Содержание карбоксильных и карбонильных групп в крахмале определяли соответственно барий-ацетатным методом и по реакции оксимирования [17].

Реологическое исследование проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» в N-ячейке. Исходные водные суспензии крахмала с концентрацией 5 мас.% подогревали на магнитной мешалке. В результате нативный крахмал клейстеризовался, а облученные образцы образовывали в воде истинные растворы.

Растворимость крахмала в холодной воде определяли по методике [18].

Статистическая обработка данных проводилась с использованием компьютерных средств (MathCad Professional 2000, MS Office Excel 2003) по стандартным методикам. В каждом опыте было 3–5 повторностей. Рассчитаны средние значения и определены границы доверительного материала, проведен корреляционный и регрессионный анализ [32].

Результаты исследования и их обсуждение

Рентгенодифрактограмма нативного картофельного крахмала (рис. 1а, кривая 1) представляет собой сочетание довольно отчетливых рефлексов при углах дифракции 2θ , равных 17,1 и 22,2°, и значительной доли аморфного гало. Степень кристалличности картофельного крахмала составляет примерно 25 %. С ростом дозы облучения наблюдается значительная аморфизация крахмала.

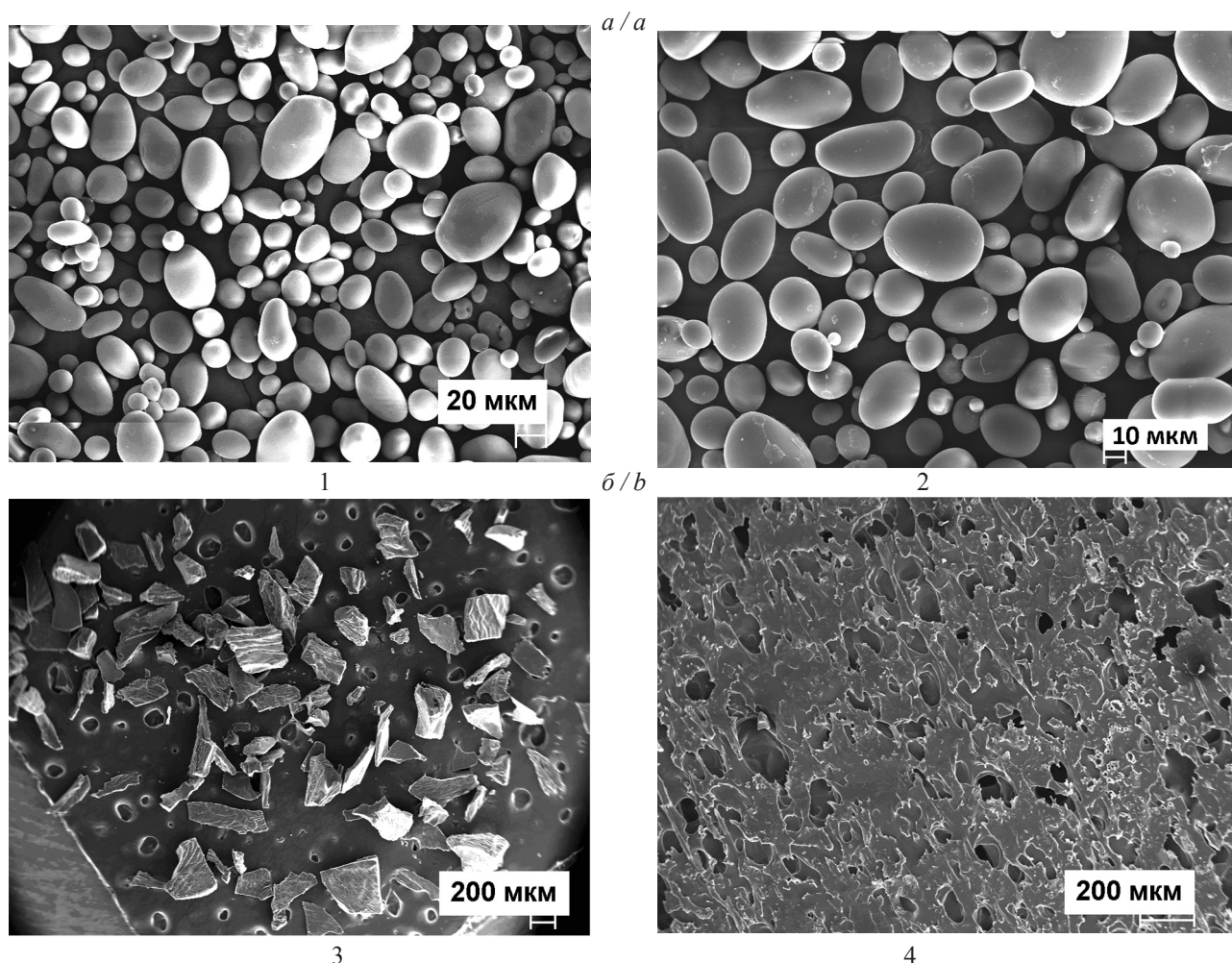
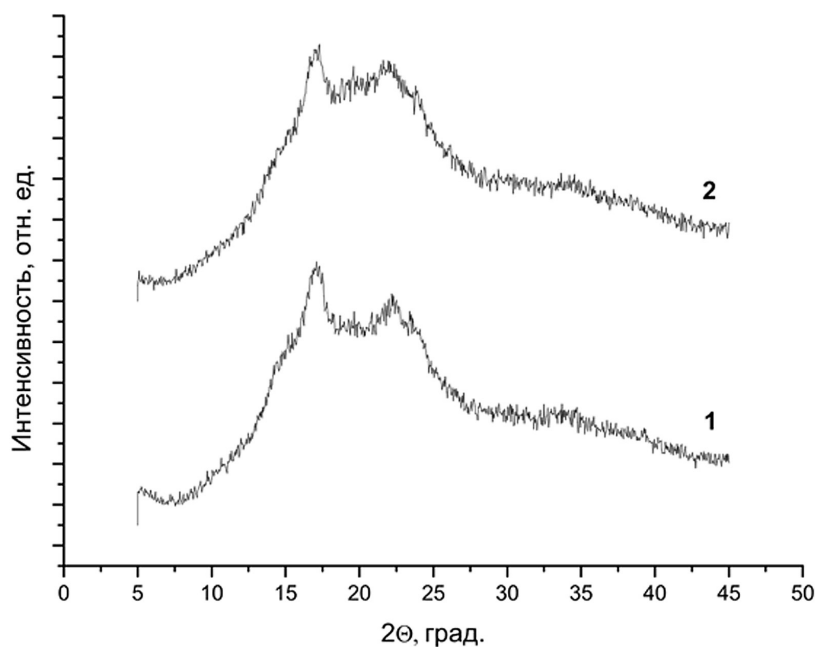


Рис. 1. Характеристики облученного крахмала: *a* – рентгенодифрактограммы нативного (1) и облученного дозой 440 кГр (2) крахмала; *б* – электронные микрофотографии зерен нативного (1), облученного дозой 220 кГр (2), экструзионного (3) и набухающего (4) крахмала

Fig. 1. Characteristics of exposed starch: *a* – x-ray diffractograms of native (1) and exposed with a dose of 440 kGy (2) starch; *b* – electron microphotographs of native grains (1) exposed with a dose of 220 kGy (2), extrusion (3) and swellable (4) starch

Как следует из сравнения рентгенограмм на рисунке 1а, в результате облучения интенсивность и разрешенность дифракционных рефлексов заметно падает, а интенсивность аморфного гало возрастает. Уширение дифракционных рефлексов, снижение их отчетливости указывает на уменьшение размеров и увеличение дефектности кристаллитов крахмала; возрастание доли аморфного гало свидетельствует о разрушении значительного количества кристаллических образований. Степень кристалличности картофельного крахмала, облученного дозой в 440 кГр, падает до 16 %, то есть в 1,5 раза.

Итак, по данным работы [12], индекс кристалличности γ -облученной хлопковой целлюлозы остается высоким (73 %) вплоть до поглощенной дозы 1180 кГр, и только при дозе 9400 кГр целлюлоза становится аморфной. Следовательно, чувствительность кристаллической структуры крахмала к воздействию ускоренных электронов намного выше, чем у целлюлозы к γ -облучению. В то же время γ -облучение заметно нарушает морфологическую структуру целлюлозы уже при малой поглощенной дозе (примерно 10 кГр) [13].

Следует отметить, что морфологическая структура картофельного крахмала оказывается весьма устойчивой к воздействию ускоренных электронов. Обработка даже весьма большими дозами (110–440 кГр) не вызывает принципиальных изменений: и нативный, и все облученные образцы картофельного крахмала характеризуются типичной морфологией, представляющей совокупность зерен эллипсоидной формы (рис. 1б).

Средний диаметр зерен нативного крахмала составляет 24 мкм, что характерно для картофельного крахмала [18]. Облучение ускоренными электронами не нарушает структуру поверхности зерен. Это подтверждают и микрофотографии фрагментов, выполненные при большом увеличении. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [6], в которой показано, что зерна кукурузного крахмала не обнаруживают изменений поверхности даже при дозе γ -излучения в 940 кГр. Вместе с тем образцы крахмала, облученные дозами свыше 470 кГр, быстро растворялись в воде. Этот процесс авторы [7] объясняют изменением исключительно молекулярной структуры в результате деструкции полисахаридов.

Как отмечено в работе [6], с ростом дозы γ -облучения белый цвет нативного крахмала постепенно изменялся на желто-коричневый. Нами также наблюдалось пожелтение образцов картофельного крахмала с увеличением дозы электронно-лучевой обработки. Причиной пожелтения может служить накопление окисленных групп в цепях амилозы и амилопектина в результате окислительной деструкции [9; 13; 20]. Как следует из рис. 2а, с увеличением дозы облучения содержание окисленных групп в облученном электронами крахмале закономерно возрастает, причем доля карбоксильных групп (рис. 2а, кривая 1) превышает долю карбонильных (рис. 2а, кривая 2), тогда как при γ -облучении кукурузного крахмала теми же дозами преобладают кетогруппы [10].

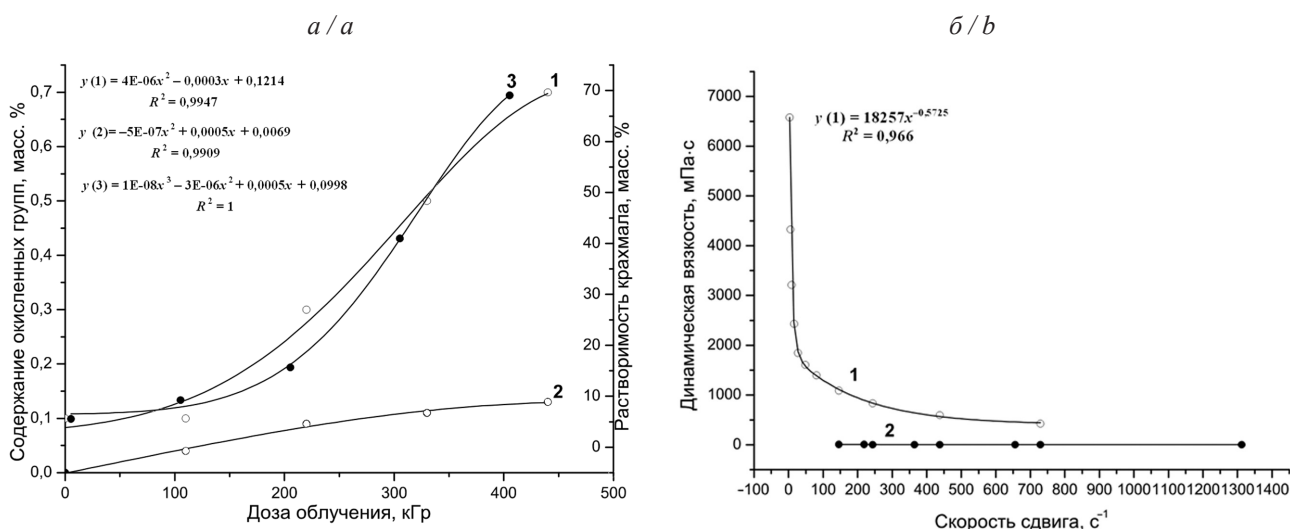


Рис. 2. Характеристики облученного крахмала: а – зависимость содержания карбоксильных (1), карбонильных (2) групп и растворимости (3) в крахмале от дозы облучения; б – зависимость вязкости клейстера нативного крахмала (1) и раствора крахмала, облученного дозой 110 кГр (2), от скорости сдвига

Fig. 2. Characteristics of exposed starch: а – dependence of the content of carboxyl (1), carbonyl (2) groups and solubility (3) in starch from the dose of exposure; б – Dependence of the viscosity of the paste of native starch (1) and the starch solution exposed with a dose of 110 kGy (2), on the shear rate.

Необходимо подчеркнуть, что облучение картофельного крахмала ускоренными электронами обуславливает появление в нем лишь незначительного количества окисленных групп. Так, образец, облученный дозой в 440 кГр, содержит всего 0,7 % карбоксильных групп и только 0,13 % карбонильных. Следовательно, существенного изменения химического состава макромолекул не происходит, о чем свидетельствуют практически идентичные ИК-спектры нативного и облученного крахмала. Полученные результаты коррелируют с данными, приведенными в работе [19]: при воздействии ускоренных электронов окислительные процессы протекают медленнее по сравнению с γ -облучением.

В результате облучения картофельного крахмала нами было выявлено существенное возрастание общей титруемой кислотности, которое может быть обусловлено образованием органических кислот (табл.).

С повышением дозы облучения повышается общая титруемая кислотность, о чем свидетельствует прямая высокая связь ($r = +0,989$). Корреляция между дозой облучения и образованием щавелевой кислоты высокая ($r = +0,956$). Между дозой облучения и образованием уксусной кислоты в пределах дозы 40–80 кГр корреляция прямая высокая, но при рассмотрении в диапазоне 40–120 кГр она обратная и весьма слабая ($r = -0,168$). Корреляция между дозой облучения в пределах 80–120 кГр прямая слабая ($r = -0,248$). Итак, по образованию всех обнаруженных видов кислот корреляция между дозой облучения и содержанием органических кислот прямая, высокая ($r = +0,966$).

Кроме того, в облученном крахмале наблюдалось накопление количества 5-гидроксиметилфурфурола при росте дозы облучения (табл.), что также может обуславливать потемнение крахмала после облучения и объяснять увеличение потемнения крахмала с ростом дозы облучения. Корреляция между дозой облучения и содержанием 5-гидрометилфурфурола прямая высокая ($r = +0,981$).

Таблица

Изменение общей титруемой кислотности и содержание органических кислот
в облученном картофельном крахмале

Table

Change in total titrated acidity and content of organic acids in exposed potato starch

Показатель	Доза облучения, кГр							
	0	40	80	110	120	220	330	440
Общая титруемая кислотность, мл 0,1 н. NaOH/100 г	11,6 $\pm 0,577$	20,87 $\pm 0,115$	26,09 $\pm 0,097$	33,07 $\pm 0,029$	35,40 $\pm 0,153$	76,68 $\pm 0,346$	120,76 $\pm 0,231$	177,14 $\pm 0,600$
Щавелевая кислота, мг/кг	—*	124,38	175,57	—	191,16	—	—	—
Яблочная кислота, мг/кг	—	—	64,20	—	—	—	—	—
Молочная кислота, мг/кг	—	245,13	—	—	238,79	—	—	—
Уксусная кислота, мг/кг	—	260,83	339,14	—	243,75	—	—	—
Лимонная кислота, мг/кг	—	160,12	116,88	—	175,12	—	—	—
Янтарная кислота, мг/кг	—	—	274,75	—	187,72	—	—	—
Σ органических кислот, мг/кг	—	790,46 $\pm 6,039$	970,55 $\pm 6,640$	—	1036,54 $\pm 11,582$	—	—	—
5-гидрокси-метил-фурфурол, мг/кг	—	4,38 $\pm 0,058$	4,64 $\pm 0,015$	—	5,17 $\pm 0,022$	—	—	—

Примечание. *Определение не проводилось.

Таким образом, повышение дозы облучения в пределах 40–120 кГр приводит к повышению титруемой кислотности крахмалов и увеличению в нем содержания 5-гидроксиметилфурфурола, что подтверждается прямой высокой связью: коэффициент корреляции составляет +0,989 и +0,981 соответственно. Общая титруемая кислотность повышается за счет образования ряда органических кислот (щавелевой, яблочной, янтарной, лимонной и уксусной). Однако доза облучения неравнозначно влияет

на образование органических кислот по их видовой принадлежности. Отдельные виды кислот (яблочная, молочная и янтарная) образуются при определенной дозе облучения (табл.).

Результаты реологических исследований показывают отчетливо выраженную (рис. 2б) псевдопластичность клейстера нативного крахмала. Течение клейстера необлученного крахмала носит неньютоновский характер (рис. 2б, кривая 1). Для растворов всех облученных образцов наблюдается резкое (на два десятичных порядка) падение динамической вязкости, а также принципиальное изменение характера течения на ньютоновское (рис. 2б, кривая 2).

Совокупность отмеченных фактов указывает на значительное снижение степени полимеризации амилопектина и амилозы в результате обработки картофельного крахмала ускоренными электронами. Этому способствует низкая степень кристалличности нативного крахмала, которая, как известно, повышает способность полисахаридов к радиационно-химической деструкции [9; 20].

Реакции макрорадикалов с водой и кислородом обуславливают деструкцию цепей и падение молекулярной массы облученного крахмала. Интенсификации этих реакций способствует разогрев крахмала при облучении до 60 °С. Поскольку температура стеклования картофельного крахмала естественной влажности, содержащего 12 % воды, составляет примерно 95 °С [5], то в условиях эксперимента малые структурные элементы (боковые группы и сегменты, не входящие в состав узлов флуктуационной сетки) приобретают определенную подвижность, что ускоряет деструктивные процессы, протекающие в аморфных зонах крахмала. При этом сильная деструкция полимерных цепей протекает без их существенного окисления [8; 13]. Сочетание изменений фазовой и молекулярной структуры крахмала (аморфизация, резкое падение молекулярной массы, появление следов окисленных групп) закономерно обуславливает повышение его растворимости. Как следует из рис. 2а (кривая 3), при воздействии доз 220, 330 и 440 кГр растворимость картофельного крахмала в холодной воде увеличивается в 3, 8 и 14 раз соответственно. Повышенная растворимость крахмала в холодной воде расширяет ассортимент продуктов на его основе.

Под действием радиации (например, γ -облучения) происходит разрыв глюкозидных связей и изменение глюкозных остатков в цепях полисахаридов с дегидратацией с окислением спиртовых групп. Облучение образует слабые «точки» в молекулярных цепях, что облегчает разрыв цепи на этих участках при последующем нагревании крахмала или его кислотной обработке. При облучении картофельного крахмала γ -лучами (излучение ^{60}Co) с поглощенной дозой облучения 200–500 кГр получают продукты, обладающие повышенной растворимостью, кислотностью и низкой вязкостью. По свойствам они близки к декстринам. При облучении этого же крахмала электронами с высокой энергией дозами до 100 кГр получают продукт, сохраняющий зернистую структуру, двойное лучепреломление, но образующие клейстеры пониженной вязкости и обладающие меньшей способностью связывать йод. Деполимеризация крахмала при облучении приводят к такой структурной модификации молекул, которая снижает ферментную атакуемость крахмала. Это особенно проявляется при использовании высокой дозы излучения [21]. В результате облучения крахмала может образовываться формальдегид. Основной вклад в процесс образования формальдегида в облучаемых полисахаридах по свободнорадикальным механизмам вносят превращения первичных радикалов C_1 , C_5 и C_6 . В облучаемых в присутствии O_2 крахмалах выход CH_2O в ≈ 2 раза больше, по сравнению с деаэрированными образцами, что обусловлено превращениями перекисных радикалов типа $\text{C}_6\text{-C}_5\text{-OO}$ под действием излучений [22].

Несмотря на достаточно большое количество сведений, механизм облучения крахмала полностью до сих пор не изучен [23]. Облучение полисахаридов снижает точку плавления и вращение плоскости поляризации. При облучении амилозы, амилопектина и крахмала наблюдается потемнение, интенсивность которого повышается с повышением дозы облучения. Электронно-микроскопические исследования кукурузного и картофельного крахмала, облученного дозами до 200 кГр, показывает, что структура зерна изменяется незначительно. При более высоких дозах появляются радиальные трещины и разрывы, особенно деградирует картофельный крахмал. При облучении дозой свыше 150 кГр повреждается кристаллическая часть крахмала. Уменьшается молекулярная масса и длина цепи крахмала. Уменьшение степени полимеризации приводит к понижению (в логарифмической зависимости) удельной вязкости амилозы и амилопектина, облученных дозой свыше 600 кГр в чистом виде или после экстракции крахмала. Облучение уменьшает вязкость в гораздо большей степени, чем тепловая обработка. Растворимость крахмала в воде повышается с увеличением дозы облучения. При облучении изменяется чувствительность к ферментам. Облучение вызывает произвольный, а не систематический разрыв связей 1→4. Редуцирующая способность увеличивается пропорционально дозе облучения (начиная с дозы 10 кГр), возрастает кислотность крахмала (активатор – кислород), но снижается с увеличением концентрации воды. При облучении образуются фрагменты полиозидных цепей различной длины частично деградированных декстринов, а также продукты радиолитического распада (оксиметилфурфурол, формалин и др.). Также

образуются свободные кислоты и сложные эфиры, которые гидролизуются в предельных значениях pH, повышая кислотность.

Следует отметить, что физико-химические свойства облученного крахмала не постоянны во времени. Свободные радикалы способны сохраняться до двух лет и оказывать значительное влияние на физико-химические свойства крахмала. Через определенное время растворимость и кислотность облученных крахмалов существенно понижаются, вплоть до получения крахмалов полностью нерастворимых в воде [24; 25].

Так, предложен способ радиационного сшивания крахмала при воздействии потока ускоренных электронов или γ -излучений суммарной дозой 0,1–200 кГр. При этом доза 0,1–1,0 кГр обеспечивает получение частично сшитого крахмала со способностью набухания в воде и повышения вязкости водных сред, а дозы более 1,0 кГр обеспечивают получение сшитого крахмала с полной нерастворимостью в воде [26].

Для стабилизации физико-химических свойств перед облучением крахмал с влажностью 20–45 % смешивают с 0,1–0,4 % сернокислого алюминия к массе сухих веществ крахмала, после облучения смесь насыщают углекислым газом путем продувания его со скоростью не менее 10 м/мин, а затем высушивают [26].

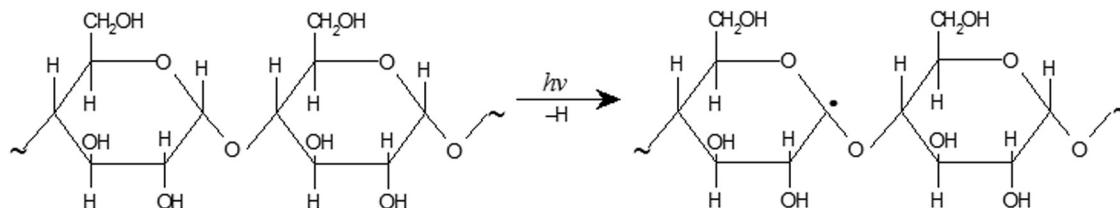
При облучении влажного крахмала образуются радикалы воды $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{e}$, которые, с одной стороны, ускоряют деструкцию и окисление крахмала, а с другой – способствуют рекомбинации и исчезновению радикалов.

На устойчивость свободных радикалов влияют и ионы водорода (H^+), в присутствии которых радикалы также рекомбинируются и исчезают. Сернокислый алюминий, введенный в крахмал, в присутствии влаги подвергается гидролизу, создавая в облучаемой смеси кислую среду.

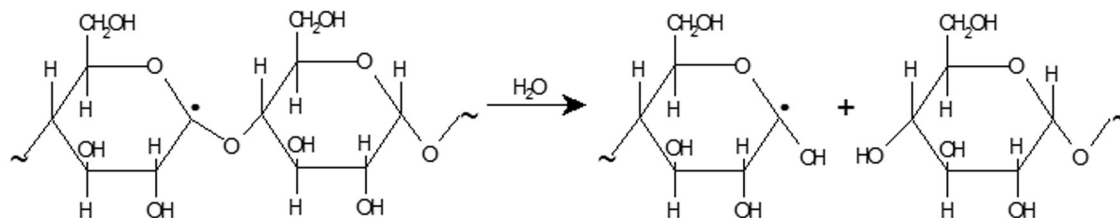
В присутствии углекислого газа скорость деструкции крахмала, как правило, замедляется. Однако, если насытить углекислым газом обработанный влажный крахмал, то образовавшиеся при взаимодействии с водой ионы водорода также обеспечивают рекомбинацию и исчезновение радикалов. Кроме того, углекислый газ, вытеснив из крахмальной смеси воздушную газовую среду, содержащую кислород и водород, исключает возможность дальнейшей деструкции крахмала [25].

Таким образом, физико-химический механизм облучения крахмала можно представить поэтапно:

1-й этап – образование свободных радикалов

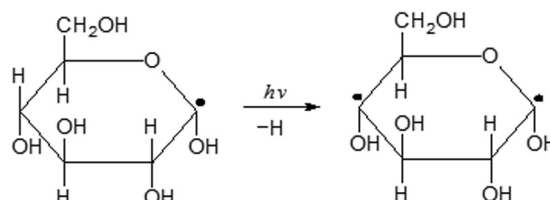


2-й этап – образование декстринов



Возрастает растворимость облученного крахмала.

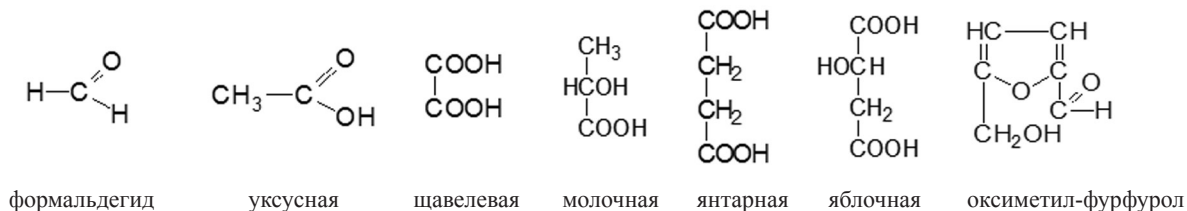
3-й этап – образование глюкозы



Возрастает растворимость облученного крахмала.

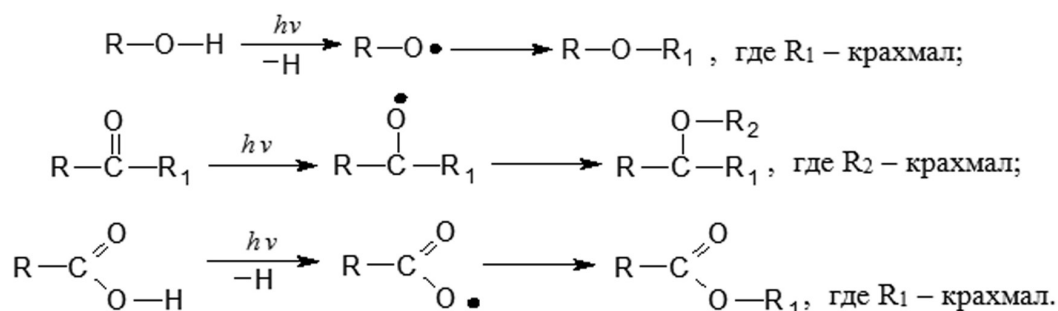
4-й этап: – образование оксиметилфурфуrolа, органических кислот и формальдегида

Органические кислоты:



Возрастает общая титруемая кислотность облученного крахмала.

5-й этап – перегруппировка и сшивка полимерных цепей крахмала (амилозы и амилопектина)



Резко понижается растворимость и кислотность облученного крахмала. Образующийся полимер не растворим в холодной воде, слабо атакуется амилалитическими ферментами (устойчив к действию ферментов)

На наш взгляд, наиболее оптимальным способом стабилизации физико-химических свойств может оказаться контактная сушка на вальцовых сушилках или экструзионная обработка облученного крахмала совместно с сухим льдом (твердая форма углекислого газа), который добавляется в количестве 1–3 % к массе сухих веществ [26–31].

Предварительная экструзионная обработка или контактная сушка 30–40 % крахмальной суспензии на вальцовых сушилках при температуре 120–180 °С приводит к клейстеризации (рис. 1б): разрушению крахмальных гранул, повышению эффекта облучения вследствие увеличения возможных вариантов комбинации полимерных цепей крахмала.

Следует отметить, что облучение крахмала дозой 5–10 кГр приводит к полной инактивации имеющейся микрофлоры. Данный режим обработки можно рекомендовать для снижения микробиологической обсемененности крахмала [29]. Однако при значениях микробной обсемененности крахмала, превышающих ГОСТ в несколько раз, инактивированная микрофлора может вызвать токсикоз у потребителя.

С экологической точки зрения, модифицированные электронным облучением крахмалы целесообразно использовать в технических целях. В крахмале в процессе облучения ионизирующим излучением образуется большое количество свободных радикалов и сопутствующих веществ: органических кислот, формальдегида и других соединений. Свободные радикалы и некоторые из сопутствующих веществ, например, формальдегид вызывают нестабильность физико-химических свойств и являются неблагоприятными для живых организмов. Они способны обладать токсическим и канцерогенным действием на живую клетку.

Следует подчеркнуть, что данные крахмалы не обладают собственным радиоактивным излучением, так как указанный диапазон дозы облучения не является критичным и не может вызывать появление источников радиоактивности в модифицированном крахмале.

Заключение

Таким образом, полученные результаты приводят к следующим выводам:

1. При облучении дозами до 440 кГр происходит заметная деструкция макромолекул крахмала, а вклад окислительных процессов незначителен. Аморфизация и деструкция цепей картофельного крахмала повышают его кислотность и растворимость. Возрастание общей титруемой кислотности может быть обусловлено образованием органических кислот (щавелевой, яблочной, молочной, уксусной, лимонной

и янтарной). В облученном крахмале наблюдалось накопление количества 5-гидроксиметилфурфурола при росте дозы облучения.

2. При воздействии доз 220, 330 и 440 кГр растворимость картофельного крахмала в холодной воде увеличивается в 3, 8 и 14 раз соответственно. Повышенная растворимость крахмала в холодной воде расширяет ассортимент продуктов на его основе.

3. Физико-химические свойства облученного крахмала не постоянны. Постепенно кислотность и растворимость облученных крахмалов существенно понижаются, вплоть до получения крахмалов, полностью нерастворимых в воде. Наиболее оптимальным способом стабилизации физико-химических свойств может оказаться контактная сушка на вальцовых сушилках или экструзионная обработка облученного крахмала совместно с сухим льдом (твердая форма углекислого газа), который добавляется в количестве 1–3 % к массе сухих веществ.

4. Облучение крахмала пучком ускоренных электронов с энергией 6–7 МэВ и дозой 5–10 кГр приводит к полной инактивации имеющейся микрофлоры. Данный режим обработки можно рекомендовать для снижения микробиологической обсемененности крахмала. Однако при значениях микробной обсемененности крахмала, превышающих ГОСТ в несколько раз, инактивированная микрофлора может вызвать токсикоз у потребителя.

Библиографические ссылки

1. Омельченко Х. В., Полумбрик М. О., Литвяк В. В. и др. Инновационный способ йодирования продуктов питания в современных экологических условиях // Экологический вестник. 2017. № 2 (40). С. 123–129.
2. Полумбрик М. О., Литвяк В. В., Ловкис З. В. и др. Углеводы в пищевых продуктах. Минск, 2016.
3. Whistler R. L., Paschal E. F. (eds.) Starch: chemistry and technology. New-York; London, 1967.
4. Saint-Lebe L., Berger G., Michel J.-P., et al. Пат. № 4115146. US. МПК; опубл. в 1978 г.
5. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 494.
6. Коротченко К. А., Семионов А. И. О деструкции и полимеризации в кукурузном крахмале под действием гамма-излучения ^{60}Co // Изв. ВУЗов. Сер. Пищевая техн. 1966. № 5. С. 25–30.
7. Петров П. Т., Федорова Г. А., Макаревич С. В. Деструкция крахмала под действием γ -излучения // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1980. № 3. С. 84–88.
8. Петряев Е. П., Кильчицкая С. Л., Павлов А. В. и др. Радиологические превращения крахмала // Весці АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1985. № 2. С. 111–114.
9. Федорова Г. А., Бондаренко Н. Т., Берлин С. М. и др. Влияние структурного фактора и адсорбированной воды на радиолит полисахаридов // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26, № 5. С. 423–428.
10. Коротченко К. А., Шарпаты В. А. О механизме образования дикарбоновых кислот в кукурузном крахмале при γ -облучении в присутствии кислорода // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27, № 4. С. 50–55.
11. Jinsong Bao, Zihua Ao, Jay-lin Jane. Characterization of Physical Properties of Flour and Starch Obtained from Gamma-Irradiated White Rice // Starch – Starke. 2005. Vol. 57. № 10. P. 480–487.
12. Ершов Б. Г., Климентов А. Ф. Радиационная химия целлюлозы // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 12. С. 2056–2077.
13. Ершов Б. Г. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы и других полисахаридов // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 4. С. 353–375.
14. Sagar A. D., Villar M. A., Thomas E. L., et al. Irradiation-Modification of Starch-Containing Thermoplastic Blends: 1. Modification of Properties and Microstructure // J. Appl. Polymer Sci. 1996. Vol. 61, № 1. P. 139–155.
15. Крахмал картофельный. Технические условия: ГОСТ 7699-78 Введ. 01.01.1980 г. М.: ИПК Издательство стандартов, 1980.
16. Крахмал. Правила приемки и методы анализа: ГОСТ 7698-93 Введ. 01.01.1995 г. М.: ИПК Издательство стандартов, 1995.
17. Капуцкий В. Е., Юркинович Т. Л., Балабаева М. Д. и др. К вопросу определения полной обменной ёмкости карбоксилсодержащих целлюлоз // Вестник Белорус. ун-та. 1978. Сер. 2, № 1. С. 15–18.
18. Richter M., Augustat S., Schierbaum F. Ausgewählte Methoden der Strkechemie. Leipzig, 1969.
19. Говорков А. Т., Баннова Е. А., Волхонская Л. И. и др. Радиационная деструкция нитроцеллюлозы // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25, № 3. С. 228–233.
20. Аким Э. Л. Реакционная способность и физическое состояние целлюлозы // Химия древесины. 1984. № 4. С. 3–7.
21. Справочник по крахмало-паточному производству / под ред. Е. А. Штырковой, М. Г. Губина. М., 1978.
22. Шарпаты В. А. Радиационная химия полисахаридов. IV Свободнорадикальные механизмы образования формальдегида // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40, № 1. С. 18–20.
23. Лисовская Д. П., Галун Л. А., Митюрин Г. С. Радиология пищевых продуктов. Гомель, 2003.
24. Способ радиационного сшивания крахмала: № 6617448ВВ. US. МПК С 08 В 31/00; опубл. 09.09.2003.
25. Способ получения модифицированного крахмала: № 2063402. RU. МПК 6 С 08 В 30/12; опубл. 10.07.1996.
26. Способ получения микробиологически чистого крахмала и способ получения модифицированного крахмала: пат. № 10952. ВУ, МПК⁷ С 08В 30/00, А 23Л 3/005, А 23Л 3/10; опубл. 30.08.2008.
27. Способ получения модифицированного крахмала: пат. № 12800. ВУ, МПК⁷ С 08В 30/00; опубл. 28.02.2010.
28. Полумбрик М. О., Ловкис З. В., Литвяк В. В. и др. Природные антиоксиданты пищевых продуктов. Минск, 2017.
29. Литвяк В. В. Развитие теории и практики модификации крахмалосодержащего сырья для создания новых продуктов: дис... д-ра. техн. наук: 05.18.05. Минск, 2013.

30. Литвяк В. В. Развитие теории и практики модификации крахмалосодержащего сырья для создания новых продуктов: автореф. дис... д-ра. техн. наук: 05.18.05. Краснодар, 2013.
31. Шишонок М. В., Литвяк В. В., Мурашко Е. А. и др. Структура и свойства картофельного крахмала, облученного ускоренными электронами // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41, № 6. С. 483–487.
32. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика. Минск, 1973.

References

1. Omelchenko H. V., Semimbrick M. O., Litvyak V. V., et al. [Innovative way of iodizing food products in modern ecological conditions]. *Ecology Ecological Herald*. 2017. No 2 (40). P. 123–129 (in Russ.).
2. Polymbrik M. O., Litvyak V. V., Lovkis Z. V., et al. [Carbohydrates in food products]. Minsk, 2016 (in Russ.).
3. Whistler R. L., Paschal E. F. (eds.) [Starch: chemistry and technology] New York; London, 1967.
4. Saint-Lebe L., Berger G., Michel J.-P., et al. Pat. No. 4115146. US. IPC; opubl. 1978.
5. Suvorova A. I., Tyukova I. S., Trufanova E. I. [Biodegradable polymeric materials based on starch] // *Uspekhi Khimii*. 2000. Vol. 69, No. 5. P. 494 (in Russ.).
6. Korotchenko K. A., Semionov A. I. [On the destruction and polymerization in corn starch under the action of ^{60}Co gamma radiation]. *Izv. Universities. Ser. Food techn.* 1966. No. 5. P. 25–30 (in Russ.).
7. Petrov P. T., Fedorova G. A., Makarevich S. V. [Destruction of starch under the action of γ -radiation]. *Vesci AN BSSR. Ser. fiz.-energ. an ape*. 1980. No. 3. 84–88.
8. Petryaev E. P., Kilchitskaya S. L., Pavlov A. V., et al. [Radiological transformations of starch]. *Vesci AN BSSR. Ser. fiz.-energ. an ape*. 1985. No. 2. P. 111–114 (in Russ.).
9. Fedorova G. A., Bondarenko N. T., Berlin S. M., et al. [Influence of the structural factor and adsorbed water on the radiolysis of polysaccharides]. *High-Energy Chemistry*. 1992. Vol. 26. No. 5. P. 423–428 (in Russ.).
10. Korotchenko K. A., Sharpaty V. A. [On the Mechanism of Formation of Dicarboxylic Acids in Corn Starches with γ -Irradiation in the Presence of Oxygen]. *High Energy Chemistry*. 1993. Vol. 27. No. 4. P. 50–55.
11. Jinsong Bao, Zihua Ao, Jay-lin Jane. [Characterization of Physical Properties of Flour and Starch Obtained from Gamma-Irradiated White Rice]. *Starch-Starke*. 2005. Vol. 57, No. 10. P. 480–487.
12. Ershov B. G., Klimentov A. F. [Radiation chemistry of cellulose]. *Uspekhi Khimii*. 1984. Vol. 53, No. 12. P. 2056–2077 (in Russ.).
13. Ershov B. G. [Radiochemical destruction of cellulose and other polysaccharides]. *Uspekhi Khimii*. 1998. Vol. 67, No. 4. P. 353–375 (in Russ.).
14. Sagar A. D., Villar M. A., Thomas E. L., et al. [Irradiation-Modification of Starch-Containing Thermoplastic Blends: 1. Modification of Properties and Microstructure]. *J. Appl. Polymer Sci.* 1996. Vol. 61, No. 1. P. 139–155.
15. Potato starch. Technical conditions: GOST 7699-78. Introd. 01.01.1980. Moscow: PPC Publishing Staudartds, 1980.
16. Starch. Acceptance rules and analysis methods: GOST 7698-93. Introd. 01.01.1995. Moscow: PPC Publishing Staudartds, 1995.
17. Kaputsky V. E., Yurkshtovich T. L., Balabaeva M. D., et al. [To the problem of determining the total exchange capacity of carboxyl-containing celluloses]. *Bulletin of the Byelorussian. University*. 1978. Ser. 2. No. 1. P. 15–18 (in Russ.).
18. Richter M., Augustat S., Schierbaum F. *Ausgewählte Methoden der Stechermie*. Leipzig, 1969.
19. Govorkov A. T., Bannova E. A., Volkhonskaya L. I., et al. [The Radical Destruction of Nitrocellulose]. *High Energy Chemistry*. 1991. Vol. 25. No. 3. P. 228–233 (in Russ.).
20. Akim E. L. [Reactivity and physical state of cellulose]. *Chemistry of wood*. 1984. No. 4. P. –3–7.
21. Shtyrkova E. A., Gubina M. G. (eds.) *Handbook of starch-treacle production*. Moscow, 1978. (in Russ.).
22. Sharpaty V. A. [Radiation chemistry of polysaccharides. IV Free-radical mechanisms of formation of formaldehyde]. *Chemistry of high energies*. 2006. Vol. 40, No. 1. P. 19–20.
23. Lisovskaya D. P., Galun L. A., Mityurich G. S. [Radiology of Food]. Gomel, 2003 (in Russ.).
24. [Method of Radiation Crosslinking of Starch: pat. No. 6617448BB. US. IGC with 08 V 31/00. opubl. 09.09.2003] (in Russ.).
25. [Method for the preparation of modified starch: pat. No. 2063402. RU. IPC 6 C 08 B 30/12. opubl. 07/10/1996] (in Russ.).
26. [A process for the preparation of microbiologically pure starch and a process for producing modified starch: pat. No. 10952. BY, IPC7 C 08B 30/00, A 23 L 3/005, A 23 L 3/10; opubl. 30.08.2008] (in Russ.).
27. A process for producing modified starch: pat. No. 12800. BY, MPC7 C 08B 30/00; opubl. 28.02.2010] (in Russ.).
28. Semimbrik M. O., Lovkis Z. V., Litvyak V. V., et al. [Natural antioxidants of food products] Minsk, 2017 (in Russ.).
29. Litvyak V. V. [Development of theory and practice of modification of starch-containing raw materials for the creation of new products]: diss. doc. sciences (technical): 05.18.05. Minsk, 2013 (in Russ.).
30. Litvyak V. V. [Development of the theory and practice of modification of starch-containing raw materials for the creation of new products]: author's abstract. diss. doc. sciences (technical): 05.18.05. Krasnodar, 2013 (in Russ.).
31. Shishonok M. V., Litvyak V. V., Murashko E. A., et al. [Structure and properties of potato starch irradiated with accelerated electrons]. *Chemistry of high energies*. 2007. Vol. 41, No. 6. P. 483–487 (in Russ.).
32. Rokitsky P. F. [Biological statistics]. Minsk, 1973 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 28.06.2018
Received by editorial board 28.06.2018