

ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3342, 2922, 1703), гирсутанол ( $m/z$  480), которые также были выделены препаративной хроматографией. Другая фракция, полученная в результате препаративной хроматографии вероятно представляет собой флаваноид катехиновой группы 5,7-диметоксиглабрен, также не имеющий полос поглощения в длинно-волновой области электронного спектра. Содержание данного флаваноида подтверждается данными спектра ЯМР  $^1\text{H}$ . Третья фракция по всей вероятности содержит в качестве основного компонента соединение ряда сапонинов – сапониндиглюкозид ( $m/z$  738, ИК,  $\text{см}^{-1}$ : 3433, 2924, 1621).

## ЛИТЕРАТУРА

1. URL: <http://www.allfanera.ru/productions/view/1.htm>
2. Русаленко А.И. Возобновление леса в черноольшаниках Беларуси // Труды БГТУ. Лесное хозяйство. 2014. № 1. С. 167–170.
3. Ковернинский И.Н. Комплексная химическая переработка древесины / И.Н. Ковернинский, В.И. Комаров, С.И. Третьяков и др. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та. 2002. – 347 с.
4. Селиверстова Т. С., Кушнер М. А. Экстрактивное выделение комплекса биологически активных веществ из коры ольхи / Лесной и химический комплекс – проблемы и решения [Электронный ресурс]: сб. материалов по итогам Всерос. науч.-практ. конф. (7 декабря 2017 г., Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2017. – Режим доступа: <http://www.sibsau.ru/index.php/nauka-i-innovatsii/izdatelskayadeyatelnost>. С. 359-361.
5. Lee M.W. Diarylheptanoids from leaves of *Alnus hirsute* Turch // Arh. Parm. Res. 2000. Vol. 23. № 7. P. 50-53.

УДК 664.2

В.В. Литвяк<sup>1</sup>, доцент, д-р техн. наук

А.Н. Батян<sup>2</sup>, проф., д-р м. наук

В.А. Кравченко<sup>2</sup>, канд. биолог. наук

[kravchenko.v.anat@gmail.com](mailto:kravchenko.v.anat@gmail.com)

<sup>1</sup>РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по продовольствию», <sup>2</sup>МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Беларусь

## ОБЛУЧЕНИЕ КРАХМАЛА ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ С ЦЕЛЬЮ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

Известно, что немодифицированный крахмал плохо растворяется в холодной воде [1, 2]. Повышенной растворимостью обладают модифицированные крахмалы, в том числе окисленные, вследствие чего они широко востребованы в стройиндустрии, целлюлозно-бумажной, текстильной и, особенно, в пищевой промышленности [1–3].

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

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 ( $r = +1$ ), 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 ( $r = -0,248$ ). В целом 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, 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 ( $r = +0,981$ ).

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

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.

Реакции макрорадикалов с водой и кислородом обусловливают деструкцию цепей и падение молекулярной массы облученного крахмала. Интенсификации этих реакций способствует разогрев крахмала при облучении до 60°C. Поскольку температура стеклования картофельного крахмала естественной влажности, содержащего 12% воды, составляет примерно 95°C [4], 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 аморф-

ных зонах крахмала. При этом сильная деструкция полимерных цепей протекает без их существенного окисления. По-видимому, при облучении ускоренными электронами преобладают следующие реакции . Сочетание изменений фазовой и молекулярной структуры крахмала (аморфизация, резкое падение молекулярной массы, появление следов окисленных групп) закономерно обусловливает повышение его растворимости. 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,  $\gamma$ -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  $\gamma$ -лучами (излучение  $^{60}\text{Co}$ ) 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.

В результате облучения крахмала может образовываться формальдегид. Основной вклад в процесс образования формальдегида в облучаемых полисахаридах по свободнорадикальным механизмам вносят превращения первичных радикалов C<sub>1</sub>, C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>. В облучаемых в присутствии O<sub>2</sub> крахмалах выход CH<sub>2</sub>O в  $\approx$  2 раза больше, по сравнению с деаэрированными образцами, что обусловлено превращениями перекисных радикалов типа C<sub>6</sub>-C<sub>5</sub>-OO под действием излучений .

Несмотря на достаточно большое количество сведений, механизм облучения крахмала полностью до сих пор не изучен. 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 выше 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 выше 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 радиолиза (оксиметилфурфурол, формалин и др.). Также образуются свободные кислоты и сложные эфиры, которые гидролизуются в предельных значениях рН, 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.

Так, предложен способ радиационного сшивания крахмала при воздействии потока ускоренных электронов или  $\gamma$ -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.

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.

При облучении влажного крахмала образуются радикалы воды  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{e}$ , которые, с одной стороны, ускоряют деструкцию и окисле-

ние крахмала, а, с другой стороны, способствуют рекомбинации и исчезновению радикалов.

На устойчивость свободных радикалов влияют 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.

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.

Предварительная экструзионная обработка или контактная сушка 30–40% крахмальной суспензии на вальцовых сушилках при температуре 120–180°C приводит к клейстеризации, т.е. разрушению крахмальных гранул и может вызвать повышение эффекта облучения вследствие увеличения возможных вариантов рекомбинации полимерных цепей крахмала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Полумбрік, М.О. Углеводы в пищевых продуктах / М.О. Полумбрік, В.В. Літвяк, З.В. Ловкіс, В.Н. Ковбаса. – Мінск: ІВЦ Мінфіна, 2016. – 592 с.
2. Starch: chemistry and technology / Ed. by Whistler R.L. and Paschal E.F. New-York and London: Academic Press. 1967.
3. Saint-Lebe L., Berger G., Michel J.-P., Huchette M., Fleche G. // Пат. №4115146. US. МПК Опубл. .1978 г.
4. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. 2000. – Т. 69. – №5. – С. 494.