

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ КРАХМАЛ— ВОДА МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ

Й. НАДЬ, Ш. ФЕРЕНЦИ-ГРЕС, Р. ФАРҚАШ

Кафедра неорганической химии Будапештского Технического Университета

Л. ФОДОР

Кафедра сельскохозяйственной химии Будапештского Технического Университета

(Поступило 2-го декабря 1971 г.)

Крахмал при комнатной температуре образует равновесную систему с влагой окружающего воздуха, в процессе чего зерна крахмала никакого видимого изменения не показывают. В то же время влагосодержание крахмала очень сильно влияет на технологические условия его переработки и, таким образом, исследование системы крахмал — вода представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Большинство видов крахмала при нормальных атмосферных условиях содержит 10—17 процентов равновесной влаги. Часть влаги связывается крахмалом прочнее, ввиду образования моногидрата крахмала $[(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)_n]$, и может считаться так называемой «структурной влагой». Однако большая часть влаги легко теряется крахмалом, что говорит о том, что эта влага связывается крахмалом менее прочно.

Виды связывания влаги крахмалом изучались многими авторами [1—14] различными методами: рентгеноструктурным анализом, измерением плотности пара, криоскопией, термогравиметрией и т. д. Полученные таким образом результаты достаточно противоречивы, но несмотря на это установлено, что в крахмале различимо четыре вида влаги: гидратная, адсорбированная, и свободная — физическая влага.

Система крахмал — вода нами исследовалась распространенным в последние годы методом радиоспектроскопии.

В качестве образца мы выбрали кукурузный крахмал. Абадиэ и со-трудниками [15] уже ранее был снят спектр диэлектрических потерь системы пшеничный крахмал — вода на порошковых образцах в очень широком диапазоне частот — от 25 герц до 24 мегагерц. Недостатки их метода заключаются в том, что, во-первых, из-за такой широты диапазона частот они вынуждены были применять шесть приборов и столько же конденсаторов, а во-вторых, в результате, полученные на порошковых образцах, всегда вносит некоторую погрешность воздух, заключенный между зернами.

С целью устранения этого недостатка нами был разработан новый метод диэлектрических измерений порошков.

Измерения проводились следующим образом:

1. крахмал погружался в жидкую среду, которой служил циклогексан или четыреххлористый углерод;

2. крахмал погружался в твердую среду, то — есть готовилась гетерогенная система, состоящая из крахмала и вещества — матрицы — с низкой температурой плавления и с низким значением диэлектрической проницаемости и угла потерь;

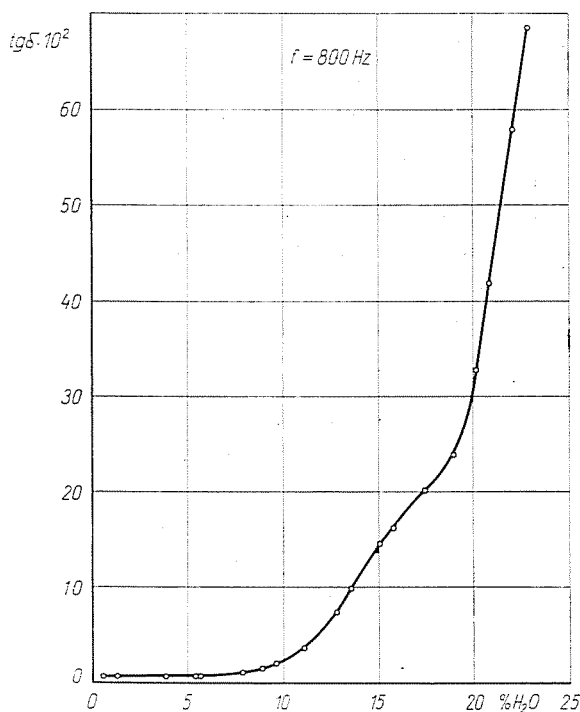


Рис. 1. Изменение тангенса угла потерь образцов крахмала с различным влагосодержанием в зависимости от логарифма частоты

а) крахмал помещался в расплавленную матрицу, которой служила стеариновая или лауриновая кислота, и между пластинками конденсатора система охлаждалась ниже точки плавления матрицы;

б) смесь порошков крахмала и матрицы была спрессована в пластинки определенной толщины при температуре, близкой к точке плавления матрицы.

Этими приемами нам удалось исключить воздух из системы. Зависящий от частоты диэлектрический знак в основном обусловлен лишь исследуемым веществом, обладающим большим значением диэлектрической проницаемости и угла потерь, в соответствии с законом аддитивности относительно исследуемого вещества и матрицы. Следовательно получается абсорбционный спектр, характерный для исследуемого вещества.

Ввиду отсутствия соответствующего набора приборов, измерения проводились в довольно узком диапазоне частот от 0,03 кгерц до 300 кгерц, что исключило возможность наблюдения нами области дебайевских потерь.

На следующем рисунке показан спектр, снятый методом «погружения» в циклогексан.

На оси ординат отложены значения тангенса угла потерь, а на абсциссе логарифмы частот.

Среди полученных таким образом кривых можно различить четыре типа.

К первому относятся кривые, практически укладывающиеся друг на друга, область электропроводности отсутствует. Этим кривым соответствуют образцы с влагосодержанием ниже 6-и процентов. Это дает хорошее совпадение с рассчитанным количеством гидратной воды, приходящейся на одну мальтозную единицу.

Кривые второго типа имеют точки изгиба в районе 10 000 герц. Сюда относятся кривые, соответствующие образцам с влагосодержанием 6—11 процентов.

К третьему типу относятся те кривые, для которых значение тангенса угла потерь растет пропорционально увеличению влагосодержания и наблюдается значительный сдвиг в область высоких частот. Это соответствует области абсорбционно связанной воды.

Четвертый тип составляют кривые, соответствующие образцам с влагосодержанием выше 18-и процентов. Упомянутый выше сдвиг становится очень значительным, прочность связи между водой и крахмалом ничтожно мала, появляется несвязанная влага. Точка изгиба кривых стремится в область частот, равных мегагерцам.

Подобные результаты были получены и при погружении крахмала в расплавленную матрицу.

С целью дополнения наших исследований мы провели измерения при постоянных частотах. Диэлектрическая проницаемость определялась при частоте 10 000 герц, а угол потерь при 800 герц. В результате этих измерений мы уточнили наши соображения относительно видов связывания влаги в системе крахмал — вода.

На следующем рисунке показана зависимость тангенса угла потерь образцов крахмала с различным влагосодержанием, определенным при частоте 800 герц в зависимости от влагосодержания.

На рисунке ясно видно, что кривая при влагосодержании, соответствующем 6-и процентам начинает медленно подниматься. Это значение даёт хорошее совпадение с рассчитанным количеством гидратной воды, приходящейся на мальтозную единицу. За этим значением влагосодержания кривая становится круче. В районе 9-и процентов начинается еще более крутой подъем кривой. Рассчитанное количество гидратной воды, приходящееся на глюкозную единицу, соответствует влагосодержанию, равному 9,1 процен-

там. В области между 14—16,5 процентов наблюдается отрезок иного, отличающегося от предыдущего, характера. В этой области наблюдается появление адсорбционного полимолекулярного слоя влаги.

Дальнейшее поглощение влаги крахмалом происходит при значительном понижении прочности её связывания. В случае крахмала можно предпо-

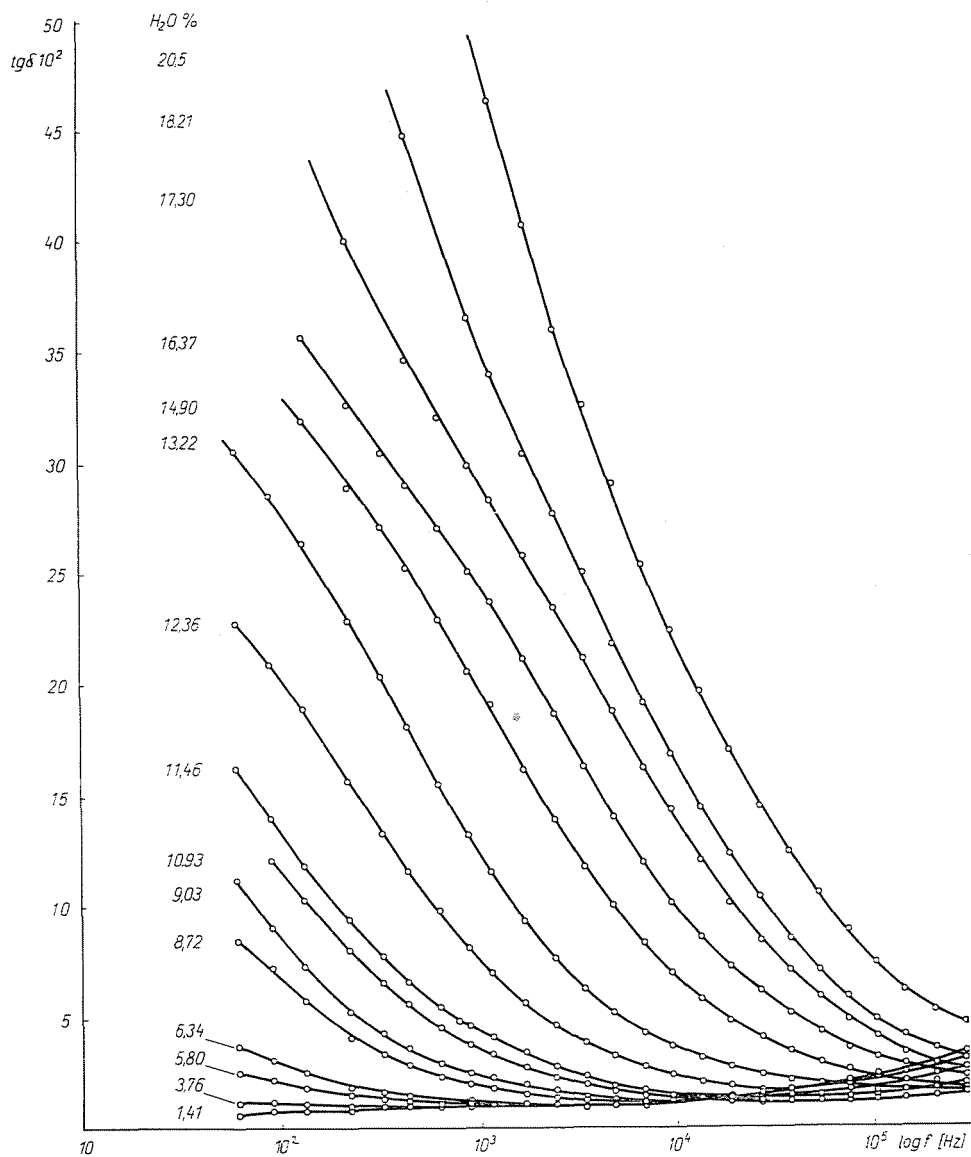


Рис. 2. Изменение значений тангенса угла потерь, определенных при частоте 800 Гц, в зависимости от влагосодержания крахмала

лагать, что в этой области действуют капиллярные силы, которые при влагосодержании выше 18-и процентов уже ничтожно малы. Аномалия участка, соответствующего 14—16,5 процентам влагосодержания, может объясняться также и различной адсорбционной способностью амилопектинной и амилозной фракции ввиду их различной структуры. Результаты, полученные различными методами, дают довольно хорошее совпадение относительно отличительных точек системы крахмал-вода.

Данные по измерению плотности пара воды тоже находятся в согласии с вышеизложенным, но относительно фазового состояния диэлектрические измерения дают более надежные и четкие результаты.

Разработанные нами методы были применены для определения влагосодержания крахмала. Как определение диэлектрической проницаемости, так и диэлектрических потерь при указанных частотах позволяет определять содержание влаги с точностью $\mp 0,2$ процентов, допустимой при аналитических определениях.

Резюме

Нами была исследована бинарная система крахмал-вода методом радиоспектроскопии в диапазоне частот 0,03—300 кгц. На основе полученных результатов установлено, что точка изгиба на кривой зависимости влагосодержания от частоты, равной 800 гц, соответствующая 6-и процентам влаги, даёт хорошее совпадение с количеством гидратной воды, приходящейся на мальтозную единицу, а точка изгиба при 9-и процентах влаги соответствует количеству гидратной воды, приходящейся на глюкозную единицу. В области выше 14-и процентов влагосодержания наблюдается появление адсорбционно связанного полимолекулярного слоя влаги, а дальнейшее поглощение влаги крахмалом происходит при значительном понижении прочности её связывания.

Измерение диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь системы крахмал-вода может служить методом определения влагосодержания крахмала.

Литература

1. KOLKNEIJER, N. H., FAVEKKEE, J. C. L.: *Nature* **132**, 602 (1933)
2. ALSBERG, C. L.: *Plaut Physiol* **13**, 295 (1938)
3. SENTOLA, G., ATTI, R.: *Accad. nat. Lincei, Rend.* (6) **26**, 617 (1936)
4. РАКОВСКИЙ, А. В., Тарашенко, Д. Н., Командин, А. В.: *Журн. общ. хим.* **5**, 1051 (1955)
5. FREEMAN, M. E.: *Arch. Biochem.* **1**, 27 (1942)
6. Тщечева, Ш. П.: *Журн. коллоидной хим.* **3**, 121 (1937)
7. Гранская, Т. А., Шакун, Н. Й.: *Журн. коллоидной хим.* **3**, 117 (1937)
8. ШАМПРЕТИЕР, G., YOVANOVITSCH O.: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **234**, 837 (1952)
9. YOVANOVITSCH, O.: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **240**, 429 (1955)
10. Думанский, А. В., Яковкина, Я. А.: *Журн. коллоидной хим.* **14**, 37 (1952)
11. SCHIERBAUM, F., TÄUFEL, K.: *Stärke* **14**, 274, 411 (1962)
12. KATZ, I. R.: *Kolloid-Beih.* **9**, 65 (1917)
13. SCHIERBAUM, F.: *Stärke* **12**, 257 (1960)
14. ULMANN, M.: *Ernährungsforschung* **1**, 96 (1956)
15. ABADIE, P., CHARBONNIERE, R., GIDEL, A., GIRARD, P., GUILBOT, A.: *Journal de chimie physique* **C. 46—C. 52** (1953).

Dr. József NAGY

Dr. Lajos FODOR

Dr. Sarolta GRESZ-FERENCZI

Renáta FARKAS

Budapest, XI. Gellért tér 4,

Венгрия