ГЛАВА IIIa

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ РИСОВОГО КРАХМАЛА

Т. ДЖ. ШОХ

I. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рисовый крахмал состоит из очень небольших многоугольных зерен диаметром 4—8 мкм. Эти размеры зерен являются наименьшими для существующих видов крахмалов, зерна меньшего размера имеют только отдельные крахмалы, не имеющие промышленного значения, например Amaranhus cruentus и Caladium colocasia. В промышленных масштабах из-за небольшого размера зерен рисовый крахмал применяют в двух отраслях: косметике и при приготовлении растворимых в воде материалов. Использование рисового крахмала будет обсуждено ниже. Существующие промышленные методы высушивания рисового крахмала могут вызвать агрегацию зерен в «микрочастицы» очевидно из-за незначительной поверхностной клейстеризации зерен крахмала при сушке, что вызывает их слипание. Например, рисовый крахмал обычно высушивают в обогреваемых пламенем сушилках. Если не выдерживаются нужные условия температуры и влажности воздушного потока в сушилке, можно получить твердые агрегаты из 50—100 зерен [1].

Промышленный рисовый крахмал получают щелочным способом, при этом может произойти агрегация, индуктированная поверхностной клейстеризацией зерен. Очевидно, что присутствие любых таких твердых частиц мешает использованию рисового крахмала в качестве сухого пылевидного порошка. Обычно эти агрегаты разделяются на отдельные зерна при суспендировании сухого крахмала в воде. Однако в крайних случаях при неблагоприятных условиях высушивания слипшиеся зерна не разделяются даже при суспендировании в воде и приготовленные из них клейстеры содержат микрочастицы. Следовательно, основным контролем качества рисового крахмала является микроскопическое исследование: а) в среде минерального масла или глицерина; б) в водной среде. Первое обнаруживает признаки присутствия микрочастиц в сухом состоянии, второе — показывает устойчивость таких агрегатов в водной среде. В целом большинство промышленных рисовых крахмалов содержит некоторое количество агрегатов, число которых должно быть минимальным.

Получаемые промышленностью рисовые крахмалы выраба-

тываются при некоторых различиях в процессе щелочного замачивания. В основном излишек щелочи удаляется промыванием водой, а не нейтрализацией конечной крахмальной суспензии перед ее фильтрацией и высушиванием. Следовательно, pH крахмала находится приблизительно около 8. Эта слабая щелочность не вызывает возражений у большинства потребителей рисового крахмала. Высокое значение pH благоприятствует получению дисперсии и медленному оседанию зерен крахмала в воде, а эти качества желательны при крахмалении тканей. При приготовлении косметических порошков слабощелочной крахмал может нейтрализовать кислотность кожи. Однако для ферментативного гидролиза или для любого исследования крахмал, конечно, нейтрализуют.

Температура клейстеризации крахмала является точкой, при которой отдельные зерна начинают набухать и одновременно теряют свои кресты при исследовании в поляризационном микроскопе. Не все зерна образца рисового крахмала клейстеризуются при одинаковых температурах, чаще через интервал 8—12° С. Как определено микроскопическими исследованиями при помощи нагревательного столика Кофлера, предельная температура клейстеризации промышленного рисового крахмала, вырабатываемого в Соединенных Штатах, составляет 68—78° С, однако она несомненно зависит от вида риса. Установлено, что конечная точка двойного лучепреломления или температура, при которой все зерна образца рисового крахмала теряют свой поляризационный крест, составляет 62—76° С [2, 3].

Так как температура клейстеризации рисового крахмала обычно несколько выше, чем у других крахмалов, то для получения клейстеров требуется более высокая температура приготовления. Вязкость его клейстеров несколько отличается от таковой для кукурузного крахмала. Вязкость рисового крахмала в единицах Брабендера (рис. 16) является типичной для большинства обычных невосковидных зерновых крахмалов и показывает следующие характерные черты: а) незначительный пик клейстеризации, соответствующий максимальному объему, занимаемому набухшими зернами; б) незначительное уменьшение вязкости в процессе нагревания, обусловленное ограниченным фрагментированием и растворением относительно стабильных набухших зерен; в) степень затвердевания или увеличение вязкости при охлаждении обусловлено ретроградацией и застудневанием линейной фракции. Вязкость приготовленного крахмального клейстера зависит главным образом от степени набухания и растворения зерен крахмала. Рисовый крахмал при нагревании в воде показывает в среднем ограниченное набухание при повышении температур (рис. 17), как было определено Личем и сотр. [4]. Характер набухания рисового крахмала подобен таковому для кукурузного крахмала. Они также сходны по характеру изменения вязкости. Картофельный крахмал,

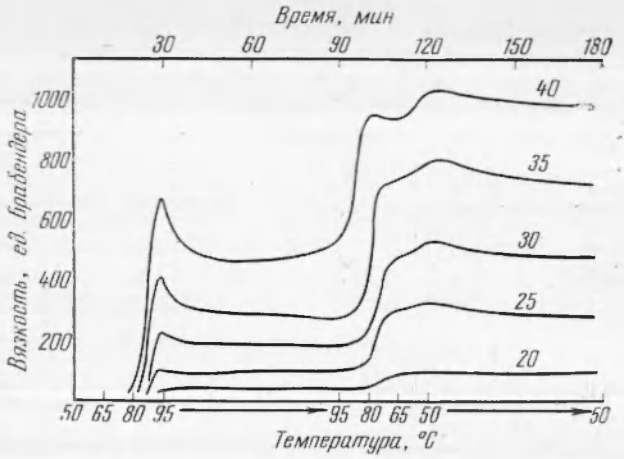

Рис. 16. Кривые вязкости по Брабендеру при различных концентрациях промышленного рисового крахмала. Цифры на кривых обозначают концентрацию крахмала (в г/500 мл). Клейстеры нагревали до температуры 95° С, выдерживали 1 ч, охлаждали до температуры 50° С и выдерживали 1 ч, охлаждали до температуры 50° С и выдерживали 1 ч.

напротив, сильно набухает до получения очень вязких, но хрупких клейстеров, которые разжижаются при нагревании или перемешивании. Небольшая величина зерен рисового крахмала не оказывает влияния в любом случае на его клейстеризацию или застудневание.

В настоящее время на рисовом крахмале и рисовой муке проведены многочисленные исследования. Большинство этих работ содержится в японских журналах или в малодоступных

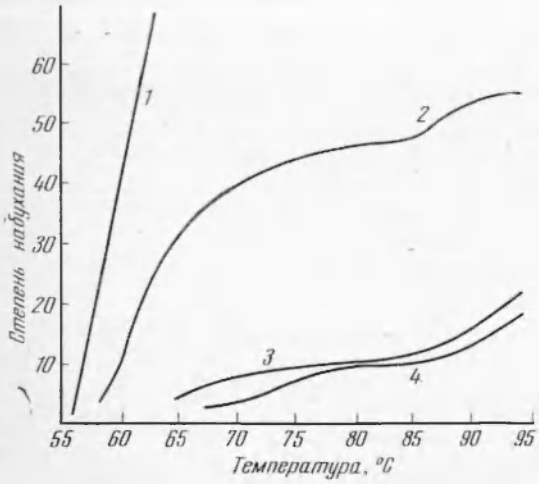

Рис. 17. Характеристики набухания, скорректированные для растворимого крахмала:

1 — картофельная; 2 — восковидного риса; 3 — кукурузы; 4 — обычного риса.

индийских публикациях. Основной целью является изучение целых зерен риса и таких характеристик крахмала, как температура клейстеризации, содержание линейной фракции и ретроградация. Во многих случаях эти исследования проведены на измельченной рисовой муке, а не на чистом крахмале. Поэтому результаты иногда вызывают сомнения из-за присутствия белка и жирных кислот. Тем не менее, исходя из имеющихся сведений, можно сделать определенное обобщение.

Обычные невосковидные сорта риса можно разделить грубо на две группы: indica, в которой крахмал имеет сравнительно высокое содержание линейной фракции (обычно в пределах 21—33%), и japonica с относительно низким содержанием (17—19%) линейной фракции [3, 5]. В основном indica используют для получения полусухого хлопьевидного продукта, который хорошо ретроградирует и застудневает при охлаждении.

Напротив, сорта japonica используют для получения влажных липких продуктов, которые ввиду пониженного содержания линейной фракции сохраняют консистенцию при охлаждении или выстаивании. Как в Юго-Восточной Азии, так и в Соединенных Штатах в определенных областях предпочитают какой-либо из этих сортов. Вообще оказывается, что нет корреляции между температурой клейстеризации рисовых крахмалов разного происхождения и содержанием в них линейной фракции [2, 3, 5, 6]. Это не является неожиданностью, так как температура клейстеризации кукурузного и соргового крахмалов, измеренная с помощью микроскопа Кофлера, имеет такую же величину, как и их восковидные сорта [1]. Пытались провести корреляцию между легкостью приготовления целых зерен риса и температурой клейстеризации крахмала. Авторы полагают, что качество приготовленного риса может иметь более близкое отношение к характеру набухания крахмала или муки, когда нагревание в воде производится при постепенно увеличивающейся температуре. Это обеспечивает лучшую абсорбцию воды при приготовлении.

Химическую структуру линейной и ветвистой фракций рисового крахмала различного происхождения не подвергали широкому изучению. Ранее опубликованная работа [7] о нехарактерных видах рисового крахмала показывает содержание линейной фракции 18,5% и среднюю длину ветвей разветвленной фракции, определенную методом перйодатного окисления в 22,4 D-глюкозных единиц. Результаты последних работ [8, 9], в которых проведено изучение сродства к йоду и вискозиметрическое определение молекулярной массы линейных фракций рисового крахмала разного происхождения показаны в табл. 13.

Подобно другим зерновым крахмалам, рисовый крахмал содержит 0,60—0,85% жирных кислот, возможно связанных в абсорбированном состоянии линейной фракцией. Они легко удаляются экстракцией 85%-ным горячим метанолом [10].

Таблица 13

Сродство к йоду и молекулярная масса линейных фракций рисового крахмала

Источник линейной фракции (сорт риса)	Сродство к йоду линейной фракции, %	Молекулярная масса линейной фракции
Century Patna	18,1	100 000
Caloro	15,0	140 000
Rexoro	16,3	325 000
Zenith	17,2	310 000

II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РИСОВОГО КРАХМАЛА

Рисовый крахмал используется для приготовления мелкой косметической пудры; «растворимого на холоду» подкрахмаливающего агента; пудингового крахмала и заварного крема. В первых двух областях применения важен малый размер зерен рисового крахмала, а в третьей — нежная консистенция его клейстеров. В качестве косметического порошка рисовый крахмал незаменим ввиду его большой покрывающей способности и отсутствия твердых агрегатов. Рисовый крахмал рекомендуют использовать для приготовления детских присыпок, так как он нетоксичен и не вызывает раздражающего действия при вдыхании. Однако высокая стоимость рисового крахмала мешает его широкому использованию в качестве опыляющего агента в хлебопечении или производстве автомобильных шин.

Впервые использовали рисовый крахмал в качестве подкрахмаливающего агента в Китае, хотя теперь для этих целей его применяют в Англии и в некоторых южных областях Соединенных Штатов. Небольшое количество необработанного крахмала суспендируют в холодной воде; одежду крахмалят, погружая в эту суспензию, и затем отжимают. Зерна рисового крахмала из-за своих небольших размеров легко проникают в глубь ткани. Влажную одежду гладят, при этом происходит клейстеризация крахмальных зерен in situ, связывающая волокна вместе и сообщающая ткани жесткость. Это является основой внутреннего процесса связывания, совершенно отличающегося от мягкого эластичного шлихтования, которое получают при использовании растворимых рисовых крахмалов, наиболее широко применяемых в северных областях.

III. КРАХМАЛ ВОСКОВИДНОГО РИСА

Восковидный или «клейкий» рис в течение многих столетий выращивали и широко использовали для изготовления традиционных сортов печенья, конфет и других пищевых продуктов

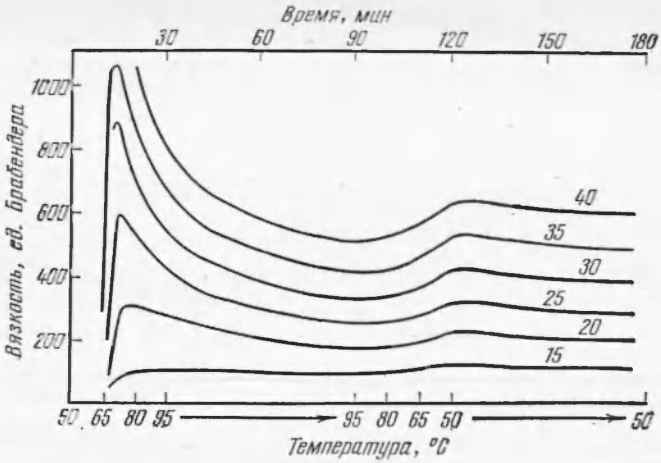

Рис. 18. Кривые вязкости по Брабендеру при различных концентрациях крахмала восковидного риса, полученного в лаборатории.

в Индии, Таиланде, Китае, Яве и Японии. Превосходный обзор амилопектиновых крахмалов, включая рисовый, дан Никсоном и Бримхолом [11].

Крахмал восковидного риса был первым из крахмалов, опознанных по красному окрашиванию йодом (А. Грис, 1860) [11а]. Восковидный рис выращивался в течение нескольких лет в Калифорнии. Его измельчали в муку и использовали в качестве загустителя для различных пищевых целей. Клейстеризованная рисовая мука сообщает определенные желаемые качества вязкости и прозрачности при загущении соусов.

Вязкость по Брабендеру очищенного амилопектинового рисового крахмала (рис. 18) подобна таковой для крахмалов восковидной кукурузы и сорго; этот крахмал обнаруживает высокий пик клейстеризации, значительное уменьшение вязкости в процессе нагревания и некоторую стабилизацию при охлаждении. Характер изменения вязкости клейстеров из измельченной муки подобен таковому для очищенного крахмала, хотя для получения одинакового значения вязкости необходимо двойное количество муки. Мука содержит приблизительно 7% белка, что может оказывать ингибирующее действие на набухание зерен крахмала и вязкость получаемых клейстеров.

Эллен Хансон и сотр. [12—14] обнаружили, что подливка и сливочные соусы, загущенные мукой восковидного риса, показывают значительную устойчивость при продолжительном хранении на холоду и при замораживании. Даже после наиболее суровых условий хранения замороженная пища, загущенная такой мукой, оттаивает и восстанавливается, не обнару-

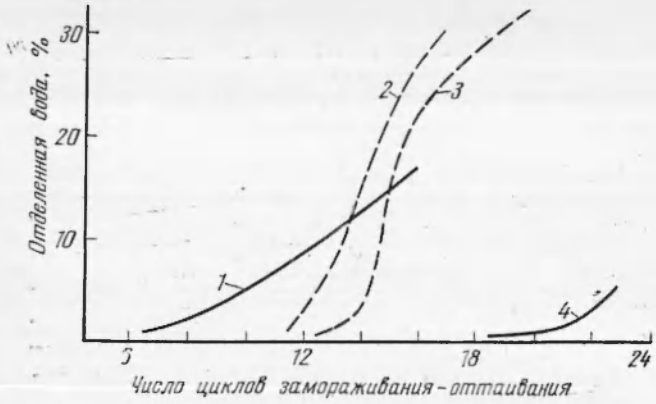

Рис. 19. Устойчивость клейстеров крахмала восковидного риса при pH 6,0 и 3,5, приготовленных с водой и раствором сахарозы (37° Бр) при замораживании —оттаивании:

1 — в воде при pH 3,5; *2* — в растворе сахарозы при pH 3,5; *3* — в растворе сахарозы при pH 6; *4* — в воде при pH 6.

живая изменения вязкости, свертывания или синерезиса воды. Это особенно относится к таким видам замороженной пищи, как фруктовые или мясные пироги, яичные заварные кремы и супы, загущаемые крахмалом. В настоящее время мука восковидного риса используется в США в промышленных масштабах, небольшие количества очищенного крахмала восковидной кукурузы используют в Западной Европе в качестве загустителя для начинок фруктовых пирогов.

Как показано на рис. 19, 5%-ные водные клейстеры рисового крахмала не подвергаются синерезису в течение 20 циклов замораживания-оттаивания. Для сравнения: крахмалы восковидной кукурузы и восковидного сорго устойчивы только в течение трех циклов замораживания-оттаивания, а кукурузный крахмал показывает значительный синерезис после одного цикла замораживания-оттаивания [15]. Однако крахмал восковидного риса показывает заметно увеличивающийся синерезис при pH 3,5, но эта степень устойчивости выше любых обычных требований практического использования. Присутствие сахарозы не оказывает значительного влияния на изменение свойств клейстеров. Клейстеры крахмала восковидного риса, хранившиеся при 4° С в течение года, не обнаруживают признаков старения. Устойчивость клейстеров, приготовленных из неочищенной муки, почти такая же, как у крахмала.

До сих пор не предложено гипотезы, объясняющей эту единственную в своем роде устойчивость клейстеров крахмала восковидного риса при замораживании. В основном, если раствор ветвистой фракции крахмала заморожен и разморожен, молекулы сжимаются и ассоциируют до нерастворимого состояния,

которое дает В-тип дифракционного спектра. Молекулы же ветвистого крахмала фактически подвергаются ретроградации при исключительных условиях, т. е. его межмолекулярное связывание значительно слабее, чем у линейных молекул. Например, если ветвистая фракция крахмала становится нерастворимой при замораживании раствора, ее можно легко перерастворить просто нагреванием до 50° [16]. Напротив, высоковетвистый гликоген из животных тканей или из сладкой кукурузы растворяется при замораживании раствора, очевидно из-за того, что длина его ветвей слишком коротка, чтобы ассоциировать. К. Х. Мейер и М. Фулд [17] метилировали крахмал восковидного риса, затем гидролизовали его и получили 6% тетра-*O*-метил-*D*-глюкозы. Это соответствует длине ветвей 16—17 D-глюкозных единиц, которая является средней между гликогеном и обычными ветвистыми фракциями различных крахмалов. Следовательно, можно предположить, что крахмал восковидного риса имеет ветвистую структуру, которая является слишком разветвленной, чтобы допустить ассоциацию.

Однако Хэссид [8] определил среднюю длину ветвей крахмала восковидного риса с помощью периодического окисления в 20 D-глюкозных единиц; это значение не отличается от таковых для ветвистых фракций обычных крахмалов. Необходимо провести дальнейшее изучение, чтобы установить, является ли необыкновенная устойчивость крахмала восковидного риса следствием некоторых аномальностей его химической структуры или связана с малым размером его зерен.

IV. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schoch T. J., Maywald E. C.—«Anal. Chem.», 1956, 28, 382.
2. Halick J. V., Beachell H. M., Stanse J. W., Kramer H. H.—«Cereal Chem.», 1960, 37, 670.
3. Juliano B. O., Bautista G. M., Lugay J. C., Reyes A. C.—«Agr. Food Chem.», 1964, 12, 131.
4. Leach H. W., McCowen L. D., Schoch T. J.—«Cereal Chem.», 1959, 36, 534.
5. Juliano B. O., Cagampang G. B., Cruz L. J., Santiago R. G.—«Cereal Chem.», 1964, 41, 275
6. Halick J. V., Kelly V. J.—«Cereal Chem.», 1959, 36, 91.
7. Anderson D. M. W., Greenwood C. T., Hirst E. L.—«J. Chem. Soc.», 1955, 225
8. Tsai H. Y., Phillips A. T., Williams V. R.—«Agr. Food Chem.», 1960, 8, 364.
9. Phillips A. T., Williams V. R.,—«J. Food Sci.», 1961, 26, 573.
10. Schoch T. J.—«J. Am. Chem. Soc.» 1942, 64, 2954.
11. Hixon R. M., Brimhall B. In: «Starch and Its Derivatives». Под ред J. A. Radley. London, Chapman and Hall, Ltd., 1953, Vol. 1, p. 252.

11a. Gris A.—«Bull Soc. Botan». (France), 1860, 7, 876.

12. Hanson H. L., Campbell A., Lineweaver H.—«Food Technol.», 1961, 5, 432.
13. Hanson H. L., Nishita K. D., Lineweaver H.—«Food Technol.», 1953, 7, 462.
14. Davis J. G., Anderson J. H., Hanson H. L.,—«Food Technol»., 1955, 9, 13.
15. Kite F. E., Maywald E. C, Schoch T. J.—«Staerke», 1963, 15, 131.
16. Schoch T. J., French D—«Cereal Chem.», 1947, 24, 231.
17. Meyer K. H., Fuld M —«Helv. Chim. Acta», 1941, 24, 1404.
18. Hassid W. Z. Bersonal communication, June 26, 1957.