

КУРСОВОЙ ПРОЕКТ

Физико-химические свойства крахмала, глюкозы, фруктозы и других его производных. Модифицированные продукты и их физико-химические свойства. Гидролиз крахмала (кислотный и ферментативный). Фотоколориметры, их устройство и применение.

КРАХМАЛ $(C_6H_{10}O_6)_n$

- ▣ Распространен в растениях:

Картофель – 20% Кукуруза – 60 – 65% Рис – 80%

- ▣ Размеры зерен крахмала :

от 2 до 150 мкм

- ▣ Плотность

Картофельный – $1,64 \text{ г/см}^3$ Кукурузный – $1,65 \text{ г/см}^3$

воздушно-сухого крахмала $1,5 – 1,53 \text{ г/см}^3$

- ▣ Влажность

Картофельный – 20% Кукурузный – 13%

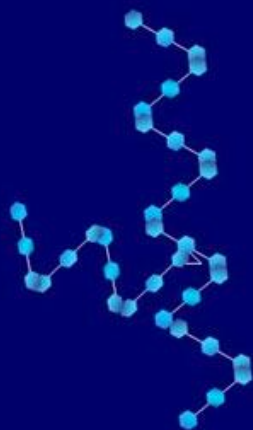
Химические свойства крахмала

- Крахмал в холодной воде нерастворим, а в горячей при определённых температурах (для картофельного крахмала $55 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, кукурузного $65 - 75\text{ }^{\circ}\text{C}$) зерна его набухают и увеличиваются в объёме в $50 - 100$ раз. происходит так называемая *клейстеризация* крахмала.
- Раствор йода с крахмалом даёт сильное синее окрашивание
- Раствор крахмала вращает плоскость поляризации вправо. Удельное вращение клейстеризованного картофельного крахмала равно $+204,3^{\circ}$, кукурузного $+201,5^{\circ}$.

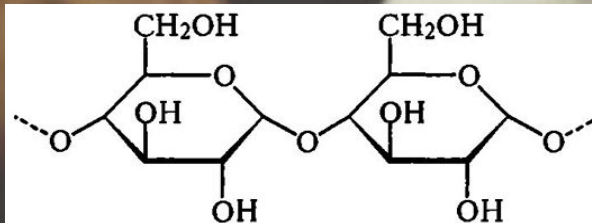
Крахмал существует в двух формах: в форме α -амилозы и амилопектина



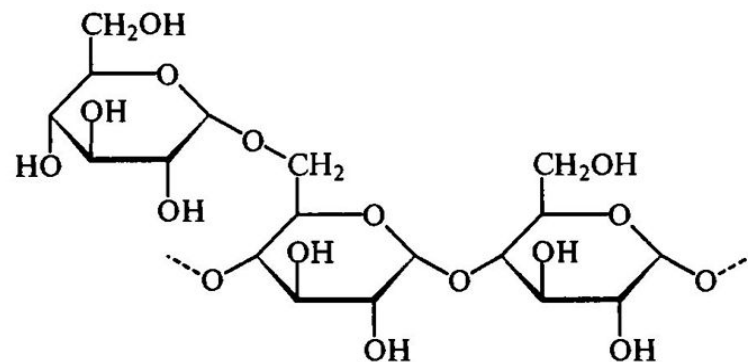
AMYLOSE
(Unbranched Starch)



AMYLOPECTINE
(Branched Starch)



Амилоза



Амилопектин

ГЛЮКОЗА ($C_6H_{12}O_6$)

▣ Гидратная

▣ Ангидридная

Форма кристаллов

тонкие пластинки

удлиненные

призмы температура кристаллизации

0,5 – 50 °С

50 – 90° С

температура плавления

86 – 90° С

146 – 147° С

При кристаллизации 1 г-моль глюкозы выделяется

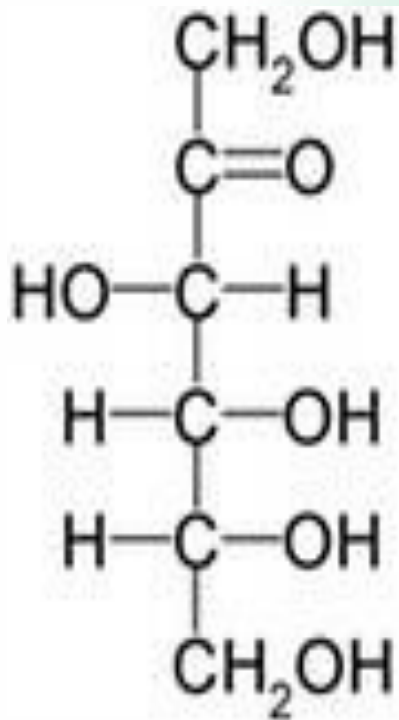
19,76кДж

9,89 кДж

тепла

- Зона максимальной устойчивости глюкозы - рН 2,0 - 4,2.
При рН – 3,5 распад глюкозы минимальный.
- В среде с рН >4,2 происходит увеличение содержания глюкозы в карбонильной форме, что способствует ускорению реакции разложения (с увеличением рН на единицу константа скорости реакции разложения увеличивается в 5,83 раза).
- В среде с рН <2,0 разложение ускоряется в результате более быстрой и глубокой дегидратации молекул (с уменьшением рН на единицу константа скорости реакции "увеличивается в 5,3 раза). Дегидратация молекул глюкозы происходит с отнятием трех молекул воды и образованием малоустойчивого соединения – оксиметилфурфуrolа, которое легко разлагается на муравьиную и левулиновую кислоты.
- Оксиметилфурфуrol обладает высокой реакционной способностью и является источником образования продуктов распада глюкозы, в том числе красящих веществ.

ФРУКТОЗА



Безводные кристаллы в виде игл, температура плавления 102-105 С. Молекулярный вес 180,16; удельный вес 1,60 г/см³; калорийная ценность примерно та же, что и других сахаров, 4 ккал на 1 г.

Фруктозе свойственна некоторая гигроскопичность.

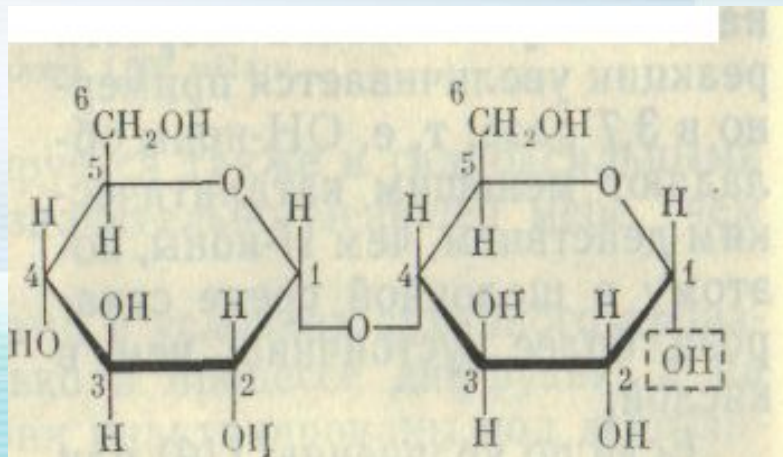
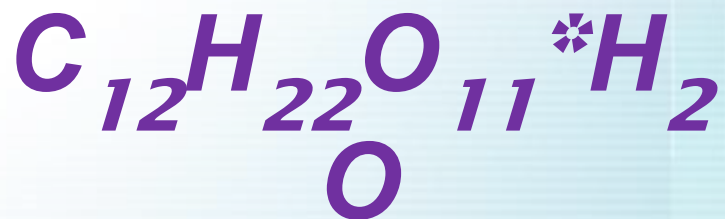
Концентрированные составы фруктозы сохраняют влагу.

Фруктоза легко растворима в воде и спирте. При 20 С

насыщенный раствор фруктозы имеет концентрацию в 78,9%, насыщенный раствор сахарозы - 67,1%, а насыщенный раствор глюкозы - только 47,2 %. Вязкость растворов фруктозы ниже вязкости растворов сахарозы и глюкозы.

С химической точки зрения фруктоза ведет себя как нормальный редуцирующий сахара. Типичная реакция с аминогруппами, известная под название реакции Майяра, протекает сравнительно активно. Фруктоза, подобно глюкозе, преобразуется при нагревании с кислотами в оксиметилфурфурол и далее в левулиновую кислоту. Как в кристаллической форме, так и в определенных производных, фруктоза встречается в форме фруктопераноza. Известны также некоторые соединения, в которых фруктоза находится в кетоформе с прямой цепью. Химия фруктозы исследована, по сравнению с глюкозой и другими альдогексозами, весьма мало.

МАЛЬТОЗА



образуется в результате неполного гидролиза крахмала под действием амилаз солода. Мальтоза состоит из двух остатков D-глюкозы, соединённых за счёт полуацетального гидроксила первой молекулы и спиртового гидроксила при C-4 второй молекулы.

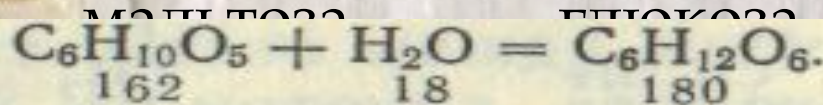
Во втором остатке D-глюкозы сохраняется свободный гликозидный гидроксил, поэтому в растворах этот остаток может таутомерно переходить в оксикарбонильную форму.

Мальтоза обладает редуцирующими свойствами и способностью к мутаротации, после завершения которой её удельное вращение равно $+130,4^\circ$. Мальтоза кристаллизуется с одной молекулой воды, легко сбраживается дрожжами, при гидролизе распадается на две

Кислотный гидролиз крахмала

- Крахмал гидролизуется в виде крахмальной суспензии при температуре 100-150°C с применением в качестве катализатора соляную или серную кислоту.

Крахмал → растворимый крахмал
декстрины



Теоретический выход глюкозы $(180/162)*100=111,1\%$

- Энергия активации кислотного гидролиза крахмала равна 127,7 кДж*моль⁻¹.
- Скорость кислотного гидролиза крахмала в основном зависит от концентрации кислоты и температуры.

Гидролиз крахмала ферментами

- Гидролиз проводят при температуре около 55 °С, в качестве катализатора используются ферменты (α - , β - и глюко-амилазы), комплексные ферментные препараты (амилосубтилин 10х, глюкоэндомикопсин Г15х)
- Величина константы скорости реакции зависит от концентрации амилаз, рН и температуры.
- Амилолитические ферменты являются сильными катализаторами. Энергия активации ферментативного гидролиза крахмала составляет 55 – 67 кДж/моль

модифицированные крахмалы

- Крахмалы, свойства которых изменены в результате специальной обработки



основные превращения, которые претерпевают крахмалы при указанных видах обработки:

- расщепление (деполимеризация) полисахаридных компонентов крахмала с сохранением или без сохранения зернистой структуры;
- увеличение количества существующих или появление новых функциональных групп, перестройка (рекомбинация) структуры полисахаридных цепей в результате трансглюкозидирования; такая перестройка сопровождается расщеплением полисахаридов крахмала;
- потеря зернами крахмала первоначальной структуры и приобретение после дегидратации новой структуры;
- взаимодействие гидроксильных групп крахмала с различными химическими веществами с образованием эфирных связей и присоединением их остатков;
- одновременная полимеризация сахаридов из крахмала и других мономеров (сополимеризация) с образованием новых соединений, цепи которых состоят из разнородных звеньев, так называемых сополимеров; в тех случаях, когда полимеризуются не мономеры, а их крупные однородные участки цепей (блоки), получают продукт синтеза – блок-сополимеры.

Расщепленные крахмалы

- Приготавливают путем термического и механического действия, обработки полисахарида кислотой, окислителями, амилазами, некоторыми солями, электронами, ультразвуком и другими действиями, вызывающими деструкцию полисахаридных цепей.
- Клейстеры расщепленных крахмалов имеют, как правило, пониженную вязкость, более высокую прозрачность и повышенную стабильность при хранении. При достаточно высокой концентрации горячие клейстеры расщепленных крахмалов имеют низкую вязкость, поэтому эти крахмалы часто называют «жидкокипящими». высокая концентрация клейстеров в сочетании с низкой вязкостью, реакционная способность, стабильность свойств, характерные для расщепленных крахмалов, повышают эффективность технологических процессов в отраслях, потребляющих крахмалы.

Замещенные крахмалы

- Глюкозные остатки, из которых построены полисахаридные цепи крахмала, содержат ряд реакционноспособных групп – концевые редуцирующие группы, спиртовые группы у второго, третьего и шестого углеродных атомов. способность этих групп вступать в реакции замещения с различными органическими и неорганическими соединениями используют в промышленности для производства ряда модифицированных крахмалов, относящихся к группе замещенных крахмалов, включающей простые и сложные эфиры и сшитые крахмалы. Последние получают в результате введения между двумя рядом расположенными полисахаридными цепями поперечной связи или мостика и называют поперечносвязанными. введение в молекулы полисахаридов крахмала даже незначительного количества радикалов позволяет значительно изменить свойства крахмала – повысить вязкость и стабильность их клейстеров, устранить их тягучесть и липкость, повысить стабилизирующее действие, удерживаемость на волокнах целлюлозы, хлопка и на искусственных волокнах, усилить плёнкообразующую способность и т.п.

Фотометрический метод анализа

- Фотометрия - совокупность методов молекулярно-абсорбционного спектрального анализа, основанных на избирательном поглощении электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом. Концентрацию определяемого компонента устанавливают по закону Бугера -Ламберта – Бера: «Интенсивность поглощения света растворами вещества пропорциональна их концентрации C и толщине поглощающего слоя L .»
- В основе фотометрических методов анализа лежит измерение интенсивности окраски, которое базируется на определении интенсивности поглощения светового потока анализируемым веществом. Для этого обычно сравнивают два световых потока: один, проходящий через исследуемый раствор, а другой – через определенный стандартный раствор или растворитель.

фотоэлектроколориметры

- Большинство фотометров имеет набор из 10-15 светофильтров и представляет собой двухлучевые приборы, в которых пучок света от источника излучения (лампа накаливания, редко ртутная лампа) проходит через светофильтр и делитель светового потока (обычно призму), который делит пучок на два, направляемые через кюветы с исследуемым р-ром и с р-ром сравнения. После кювет параллельные световые пучки проходят через калиброванные ослабители (диафрагмы), предназначенные для уравнивания интенсивностей световых потоков, и попадают на два приемника излучения (фотоэлементы), подключенные по дифференциальной схеме к нуль-индикатору (гальванометр, индикаторная лампа).
- В сахарной промышленности, наряду с фотоколориметрами марок ФЭК, в последнее время получили однолучевые фотоколориметры КФ-2, КФ-3 и специализированный фотоколориметр А1-ЕЦ2-С для измерения цветности сахара.