

## Способи одержання сорбентів шляхом окиснення картопляного крохмалю

*Л.А. Купчик, кандидат технічних наук, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ*

*Є.В. Ребенок, кандидат технічних наук, ПБП «Вимал»*

*Н.І. Штангеева, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій*

*О.В. Грабовська, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій*

*Методами фізико-хімічного аналізу досліджено зміни ступеню полімеризації та окиснення картопляного крохмалю при його обробці хімічними та електрохімічними способами. Вивчено взаємозв'язок між хімічним складом та сорбційними властивостями окиснених форм крохмалю.*

*Показано, що концентрація карбоксильних та карбонільних груп має визначальну роль для селективної сорбції іонів Pb (II) та тестового органічного забруднювача (метиленового блакитного) з сольових розчинів, що моделюють електролітний склад ентеральних середовищ організму.*

*Ключові слова: картопляний крохмаль, електрохімічне окиснення, карбоксильні групи, сорбційні властивості.*

*Методами физико-химического анализа исследованы изменения степени полимеризации и окисления картофельного крахмала при его обработке химическими и электрохимическими способами. Изучена взаимосвязь между химическим составом и сорбционными свойствами окисленных форм крахмала.*

*Показано, что концентрация карбоксильных и карбонильных групп имеет определяющую роль для селективной сорбции ионов Pb (II) и тестового органического загрязнителя (метиленового голубого) из солевых растворов, моделирующих электролитный состав энтеральных сред организма.*

*Ключевые слова: картофельный крахмал, электрохимическое окисление, карбоксильные группы, сорбционные свойства.*

*Methods of physical and chemical analysis examined changes in the degree of polymerization and oxidation of potato starch at its processing chemical and electrochemical methods. The relationship between the chemical composition and sorption properties of oxidized starch forms are studied.*

*It is shown that the concentration of carboxyl and carbonyl groups is a crucial role for the selective sorption of Pb (II) and test organic pollutants (methylene blue) with salt solutions, modeling electrolyte composition enteral environments body.*

*Keywords: potato starch, electrochemical oxidation, carboxyl groups, sorption properties.*

Полісахаридні матеріали на основі модифікованого крохмалю знаходять останнім часом широкого застосування у різних галузях народного господарства: у харчовій, целюлозно-паперовій, хімічній та фармацевтичній промисловості, в технологіях очищення водних та пило-газових середовищ. Перелік галузей використання окисненого крохмалю може бути суттєво розширеним. Відомо, наприклад, що модифікований крохмаль використовують в якості ентеросорбента у медицині як перорально, так і для промивання шлунку та кишківника при лікуванні певних видів токсикозів [1].

Сучасні технології обробки крохмалю з метою надання йому специфічних властивостей (сорбційних, іонообмінних, комплексо- та драглетворувальних, коагуляційних та флокуляційних) базуються на окисненні його різними хімічними ре-

агентами: хлором, озоном, метаперіодатом, гіпохлоритом натрію, перманганатом, мінеральними кислотами і т.п. Така обробка крохмалю супроводжується забрудненням готового продукту, а також утворенням агресивних відходів та стічних вод, які вимагають додаткової нейтралізації або спеціальної утилізації [2]. Тому, використання окисненого хімічними реагентами крохмалю в фармації неможливе без додаткового очищення та рафінування, що значно ускладнює технологію одержання та підвищує вартість цільового продукту.

Цих недоліків позбавлений новий спосіб електрохімічного окиснення [3], який не вимагає використання небезпечних хімічних окиснювачів, та дозволяє отримувати продукти придатні для використання в медичній практиці. Такий крохмаль має ряд корисних властивостей, включаючи гід-

## ТЕХНІКА & ТЕХНОЛОГІЇ

рофільність, біосумісність, здатність до біодеградації, імуностимулюючу та загальноукріплюючу дію на організм.

Метою цієї роботи є вивчення зміни молекулярної маси (ступеню полімеризації) нативного картопляного крохмалю при його окисненні різними способами, якісного та кількісного складу основних функціональних груп та взаємозв'язку між ступенем окиснення крохмалю та його сорбційними (селективними) властивостями.

В дослідно-промислових умовах підприємства ПБП «Вимал» (м. Чернігів, Україна) нативний картопляний крохмаль вищого гатунку ДСТУ 4286:2004 (з вмістом амілози 22,8%) піддавали електрохімічному окисненню за технологією [4]. Для порівняння властивостей використовували також промислові хімічно модифіковані види крохмалю (після обробки HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaClO) [5].

У отриманих зразках визначали (за показниками характеристичної в'язкості клейстеризованого крохмалю) середній ступінь полімеризації та молекулярну масу за допомогою капілярного віскозиметра ВПЖ-1; вміст функціональних груп у ближньому ІЧ-діапазоні за допомогою Фур'є-спектрометра Vektor-22 (Bruker Optik GmbH), а також концентрацію карбоксильних та карбонільних груп методами хімічного аналізу [6, 7]. Селективні властивості зразків крохмалю досліджували за сорбцією іонів Pb (II) та метиленового блакитного з сольових розчинів, що моделюють електролітний склад ентеральних середовищ організму (розчину Рінгера) за методиками [8-10].

Ступінь полімеризації полісахаридів крохмалю досліджували віскозиметричним методом. Для визначення середньомасового та середньочисельного значення молекулярної маси на основі отриманих значень питомої в'язкості  $h$  шляхом графічної екстраполяції на  $C = 0$  значень  $h_{\text{пит}}/C$ , визначали граничну в'язкість:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{\text{пит}}/C), \quad (1)$$

де  $C$  – концентрація крохмального розчину.

За формулою Поттера і Хасида визначали середньочисельний ступінь полімеризації:

$$\overline{Pn} = 6,0[\eta]_{\text{KOH}}^{25^{\circ}\text{C}}, \quad (2)$$

де  $[\eta]_{\text{KOH}}^{25^{\circ}\text{C}}$  гранична в'язкість розчину крохмалю в 1н KOH (при 25°C).

За формулою Хуземана знаходили середньомасовий ступінь полімеризації:

$$\overline{Pw} = 0,93\sqrt{[\eta]_{0,5\text{NaOH}}^{20^{\circ}\text{C}}}/0,164, \quad (3)$$

де  $[\eta]_{0,5\text{NaOH}}^{20^{\circ}\text{C}}$  – гранична в'язкість крохмалю в 0,5н NaOH (при 20°C).

Середньочисельну та середньомасову молекулярну масу знаходили за формулою  $M=162P$ , де 162 – молярна маса ангідроглюкозного залишку.

### Результати та обговорення.

Результати, отримані на основі віскозиметричних досліджень, представлені в **табл.1**.

Аналіз молекулярно-масового розподілу молекул крохмалю за показниками полімолекулярності ( $Pw/Pn$ ) свідчить про руйнування полімерного матеріалу при окисненні. Так, після обробки соляною кислотою, окиснення пероксидом водню та гіпохлоритом натрію, ступінь полімолекулярності зменшується в 1,95; 1,65 та 1,79 разів відповідно. При цьому, чим вищий ступінь окиснення крохмалю, тим менший ступінь його полімеризації. Найбільше руйнується крохмаль при його обробці соляною кислотою в результаті гідролізу амілопектинових ділянок. Для зразків крохмалю, окисненого електрохімічним способом, характерна залежність молекулярної маси від густини струму при обробці. Так, наприклад, у випадку електрохімічного окиснення крохмалю при густині струму 0,02 А·м<sup>-2</sup>, середньочисельна та середньомасова молекулярна маса зменшуються відповідно в 1,3 і 1,7 рази в порівнянні з

Показник	Нативний крохмаль	Окиснені форми крохмалю						
		HCl	NaClO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Електрохімічним способом при густині струму, А·м <sup>-2</sup>			
					0,002	0,006	0,02	0,07
$[\eta]_{\text{KOH}}^{25^{\circ}\text{C}}$	242	113	134	155	225	202	180	162
$\overline{Pn}$	1452	678	803	930	1350	1212	1080	972
$M_{\text{сч}}$	235224	109836	130248	150660	218700	196344	174960	157464
$[\eta]_{0,5\text{NaOH}}^{20^{\circ}\text{C}}$	936	248	315	389	845	731	561	425
$\overline{Pw}$	10944	2624	3393	4257	9804	8390	6311	4682
$M_{\text{см}}$	1772928	425088	549666	689634	1588248	1359180	1022382	758484
$\overline{Pw}/\overline{Pn}$	7,74	3,87	4,22	4,56	7,27	6,90	5,84	4,81

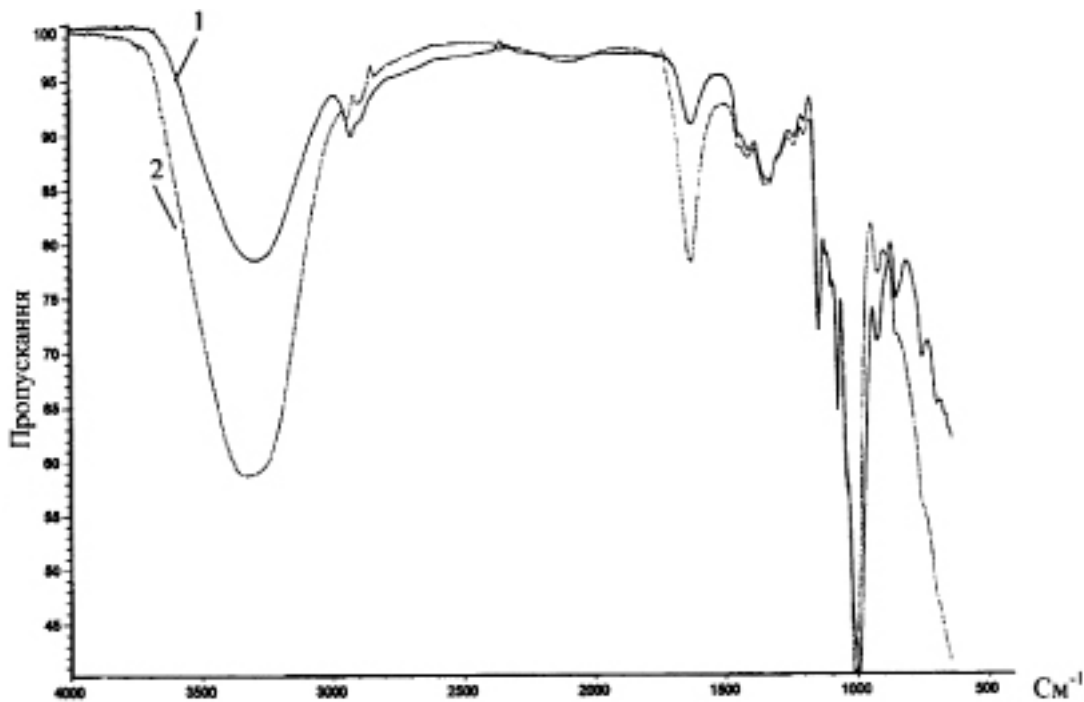


Рис. 1. ІЧ-спектри нативного (1) та електрохімічно окисненого крохмалю (при густині струму 0,07 А·м<sup>-2</sup>) (2)

нативним крохмалем.

Відомо, що ступінь окиснення крохмалю, кислотно-лужні та комплексоутворювальні властивості визначаються концентрацією основних функціональних груп. Для визначення їх якісного складу зразки окисненого електрохімічним способом крохмалю досліджували методом ІЧ-спектроскопії в середньому мікрохвильовому діапазоні (рис.1).

З рис.1 видно, що для обох зразків крохмалю (нативного та окисненого) характерні дві основні інтенсивні полоси поглинання – в діапазоні 3200-3400 та 1000-1300 см<sup>-1</sup>. Ці діапазони характерні для коливань ОН-груп. Крім того, в діапазоні 3200-3400 см<sup>-1</sup> знаходяться смуги, що відповідають коливанням молекул води та міжмолекулярних водневих зв'язків. Також, на спектрах видно інші смуги, які належать коливанням ОН-груп ефірних залишків (в діапазонах 1200-1430, 1000-1139, 800-900 см<sup>-1</sup>) [11]. Останній діапазон перебивається діапазоном коливань естерних груп

(820-890 см<sup>-1</sup>). Також виявлені піки, характерні для СН<sub>3</sub> – груп (2900-2975 см<sup>-1</sup>), СН<sub>2</sub> – (2915-2936, 2865-2885, 1445-1475, 720-760 см<sup>-1</sup>) та СН-груп (690-710 см<sup>-1</sup>). На відміну від нативного, електрохімічно окиснений крохмаль на ІЧ-спектрі має характерний комплекс піків в діапазоні 1200-1600 см<sup>-1</sup> та в діапазоні 1000-1100 см<sup>-1</sup>, котрі виникли в результаті коливань С=О СООН-груп. Таким чином, ІЧ-спектри електрохімічно окисненого крохмалю свідчать про збільшення в структурі матеріалу кисневмісних функціональних груп.

Кількісний вміст карбоксильних і карбонільних груп (альдегідних та кетонних) у зразках нативного та окисненого крохмалю, отриманих нами при хімічному аналізі за методиками [6], наведено в табл. 2.

Аналіз представлених результатів свідчить про те, що кожному типу окиснення характерне певне співвідношення концентрацій карбоксильних та карбонільних груп. Так, при окисненні крохмалю гіпохлоритом натрію воно має мак-

Таблиця 2

Вміст карбоксильних і карбонільних груп у зразках нативного та окисненого крохмалю, ммоль·г<sup>-1</sup> \*

	Нативний крохмаль	Окиснені форми крохмалю						
		HCl	NaClO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Електрохімічним способом при густині струму, А·м <sup>-2</sup>			
					0,002	0,006	0,02	0,07
-COOH	0,25±0,1	0,25±0,1	4,91±0,3	0,56±0,1	1,52±0,4	2,86±0,3	4,05±0,4	7,56±0,6
=CO	0,15±0,1	2,24±0,2	0,69±0,2	3,94±0,2	0,91±0,3	1,3±0,3	2,43±0,3	5,32±0,6
W <sub>-COOH</sub> / W <sub>-CO</sub>	1,70	0,11	7,04	0,14	1,67	2,20	1,67	1,42

\* n=3, довірча вірогідність P=95%

## ТЕХНІКА &amp; ТЕХНОЛОГІЇ

симальне значення (7,04), а при окисненні соляною кислотою збільшується лише вміст карбонільних груп. Збільшення густини електричного струму при окисненні крохмалю призводить до зростання кількості карбоксильних та карбонільних груп, при цьому співвідношення концентрації ( $W_{\text{COOH}}/W_{\text{CO}}$ ) коливається в діапазоні 1,4-2,2.

Комплексний аналіз даних про ступінь полімеризації і окиснення зразків крохмалю свідчить про перспективність їх використання в якості сорбенту для зв'язування іонів важких металів і органічних забруднювачів катіонного типу (на прикладі іонів свинцю (II) і метиленового синього). Сорбційні дослідження були виконані в статичних умовах з розчинів оцтовокислого свинцю (II) і метиленового синього (ММ=320) різної початкової концентрації (від 100 до 1500 мг·л<sup>-1</sup>), приготовлених на сольовому фоні, імітуючи електролітний склад ентеральних середовищ організму (розчин Рінгера). Співвідношення рідкої і твердої фаз становило 1:150, вихідні та рівноважні концентрації барвника визначали фотокolorиметричним методом на приладі КФК-3, іонів свинцю – методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі КАС-100.

З отриманих результатів розраховували коефіцієнт динамічної рівноваги за рівнянням:

$$K_d = (C_o - C_p) V / C_p m, \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}, \quad (4)$$

де  $C_o$  і  $C_p$  – вихідна і рівноважна концентрація сорбата, мг·л<sup>-1</sup>;  $V$  – об'єм досліджуваного розчину, мл;  $m$  – наважка сорбенту, г.

Результати порівняльних значень коефіцієнтів динамічної рівноваги при сорбції тестових речовин – метиленового синього та іонів свинцю (II), визначених для стандартної рівноважної

концентрації цих речовин ( $C_p = 1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ ), представлені на діаграмах (рис. 2 а, б).

Видно, що значення коефіцієнтів динамічної рівноваги при сорбції метиленового синього (а) та іонів свинцю (II) (б) зі складних сольових розчинів істотно залежать від ступеня окиснення крохмалю: має місце практично пропорційне збільшення сорбційної здатності зразків крохмалю від сумарного вмісту в ньому карбоксильних і карбонільних груп. Особливо це помітно для зразків крохмалю з різним ступенем окиснення в результаті електрохімічної обробки.

Отримані в ході сорбційних досліджень дані свідчать про підвищену спорідненість (селективність) окиснених видів крохмалю по відношенню до органічних катіонних забруднювачів (на прикладі метиленового блакитного) та іонів важких металів. Слід зазначити, що на сьогодні немає єдиної думки про механізм взаємодії окиснених форм крохмалю з катіонів. Сорбційна активність окисненого крохмалю, вірогідно, може бути зумовлена його здатністю вступати в іонні, донорно-акцепторні взаємодії, утворювати комплексні та супрамолекулярні сполуки включення.

Таким чином, на основі проведених досліджень можна прогнозувати використання окиснених форм крохмалю і, зокрема, крохмалю окисненого електрохімічним способом в медицині та ветеринарії для вилучення токсичних речовин (іонів важких металів, радіонуклідів, пестицидів, гормонів, афлатоксинів і ін.) зі складних сольових розчинів, в тому числі з організму тварини та людини. Крім того, окиснений крохмаль може бути з успіхом використаний у якості складової субстанції при створенні комбінованих сорбуючих препаратів та добавок для лікування та профілактики уражень людей, що проживають на забрудне-

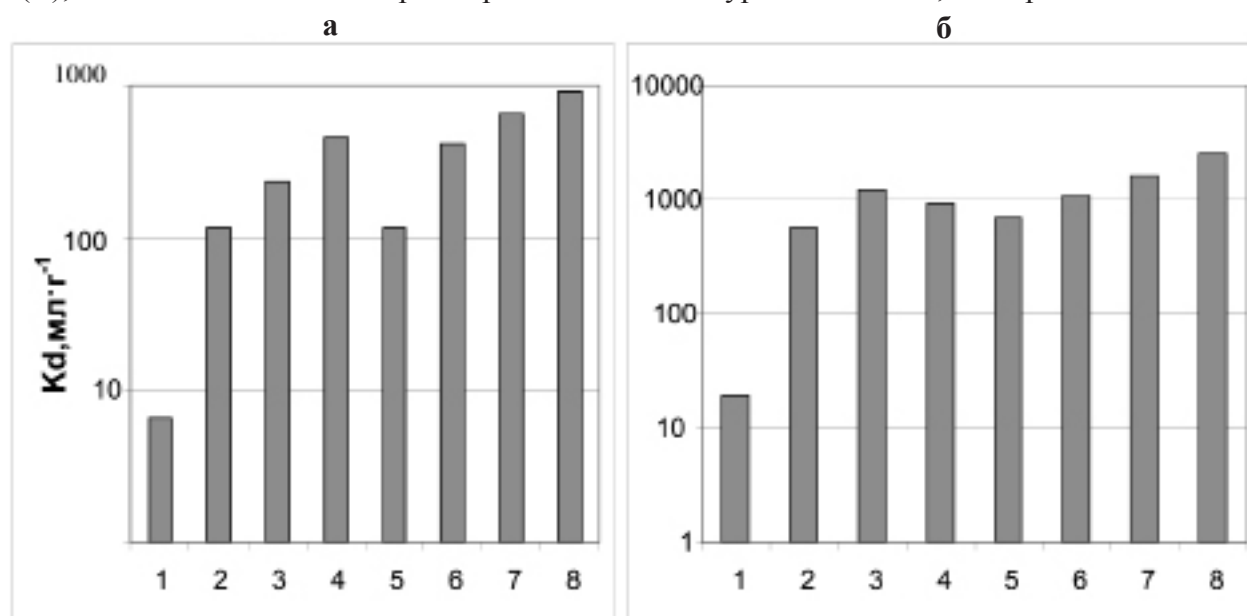


Рис. 2. Значення коефіцієнтів динамічної рівноваги при сорбції метиленового блакитного (а) та іонів свинцю (II) (б) різним крохмалем: 1 – нативний; 2 – окиснений HCl; 3 – окиснений NaClO; 4 – окиснений H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5...8 – окиснений електрохімічним способом при густині струму: 5 – 0,002; 6 – 0,006; 7 – 0,02; 8 – 0,07 А·м<sup>-2</sup>

них територіях або працюючих на виробництвах, де існує загроза контактування з забруднюючими токсичними речовинами.

#### Висновки

1. Використання хімічних та електрохімічних способів окиснення картопляного крохмалю дозволяє суттєво підвищити концентрацію в ньому кисневмісних груп (карбокільних та карбонільних) внаслідок часткової деструкції полімерної матриці матеріалу.

2. Встановлено взаємозв'язок між хімічними та сорбційними властивостями окиснених форм крохмалю. Показано, що концентрація карбокільних та карбонільних груп має визначальний вплив на селективну сорбцію іонів Pb (II) та метиленового блакитного з модельних сольових розчинів.

3. Електрохімічний спосіб окиснення крохмалю дозволяє надати матеріалу властивостей селективного ентеросорбента, придатного для використання в медицині та ветеринарії.

#### Список використаних джерел

1. *Эфферентная терапия* / [ред. Костюченко А.Л.] – СПб. : ИКФ «Фолиант», 2000. – С. 432.
2. *Справочник по крохмалопаточному производству* / [ред. Штырковой Е.А., Губина М.Г.]. – М. : Пищевая промышленность, 1978. – С. 151.
3. *Пат.69183А Украины МПК<sup>7</sup> A23L1/10*. Спо-

соб электрохимического окисления полисахаридов/ Е.В. Ребенок, М.П. Купчик, В.М. Фалес, В.Л. Лазар - № 20031211430; заявл. 11.12.03; опубл. 16.08.04, Бюл. №8.

4. *Ребенок Е.В., Купчик М.П.* Модифицирование картофельного крахмала электрохимическим способом и изучение его физико-химических свойств// Научные труды НУХТ. - 2007. - №22. - С. 11-14.

5. *Chemical and functional properties of food saccharides* / [ed.by P. Tomasik]. - Florida: CRC Press. - 2003. - p. 81-123.

6. *Tihlarik K.* Determination of the carbonyl groups in oxidized starches by sodium borohydride./ Tihlarik K., Pateka M.// *Starch/Starke*. - 1991. - v. 43, N 3. - p. 83-85.

7. *Abdel - Hafiz S.A.* Accelerated oxidation of maize starch using the sodium chlorite/thiourea system / Abdel - Hafiz S.A// *Polymer Degradation and Stability*.-1995.-v.47, N2.-p.275-281.

8. *ГОСТ 4453-74*. Методика определения сорбционной активности по метиленовому синему.

9. *Ермаченко Л.А.* Количественный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М. : Энергоатомиздат, 1997, - 197с.

10. *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах* // ред. Стрелко В.В. Киев: Наукова думка, 2008, - 304с.

11. *Wartewig S.* IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing/ Wartewig S. - Darmstadt: Wiley-VCH, 2003. - p. 35-157.

## ЦІКАВІ НОВИНИ

### Хімія виявилась «сімейною» наукою в нобелівському послужному списку

*«І ті, хто поліпшили життя на Землі своєю новознайденою майстерністю»*

Хімія виявилась «сімейною» наукою в нобелівському послужному списку.

Хімія, можливо, була найважливішою наукою для самого Нобеля. Винахід динаміту, що приніс йому мільйони, як і організація процесу виробництва, вимагали глибоких хімічних знань. Хімія стала другою науковою дисципліною, що згадана Нобелем в заповіті. А найуспішнішою нобелівської родиною стала сім'я Кюрі.

Марі Кюрі двічі ставала Нобелівським лауреатом: перший раз разом з чоловіком П'єром в 1903 році вона отримала премію з фізики, вдруге - в 1911 році - з хімії. Старша донька Марі та П'єра Ірен в 1935 році отримала Нобелівську премію з хімії разом з чоловіком Фредеріком Жоліо.

Німецький учений Ганс фон Ейлер-Хельпін став Нобелівським лауреатом з хімії в 1929 році, а його син Ульф - отримав премію з фізіології та медицині в 1970 році.

Американський біохімік Артур Корнберг став Нобелівським лауреатом з фізіології та медицини в 1959 році (хоча з тим же успіхом міг отримати премію і по хімії, враховуючи, що його дослідження стосувались синтезу ДНК і РНК), а його син Роджер отримав Нобелівську премію з хімії у 2006 році.

Нобелівська премія з хімії в цифрах:

- 106 премій з хімії з 1901 по 2014 роки.
- 63 рази премія присуджувалася тільки одній людині.
- 4 жінки стали лауреатами Нобелівської премії з хімії.
- 1 людина отримала премію двічі.

Джерело: [bbc.com](http://bbc.com)