

ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПОЛІСАХАРИДІВ

Національний університет харчових технологій, м. Київ
Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, м. Київ

Розглянуто значення води в утворенні структурованої системи полісахаридів на прикладі картопляного крохмалю та активність молекул зруйнованої структури при взаємодії з іншими молекулами і дисперсними частинками глинистих мінералів.

В останні роки велику увагу дослідників привертає частково упорядкована структура молекул біополімерів, зокрема, білків різної природи та полісахаридів. Якщо відносно структурованості білкових молекул проведені фундаментальні дослідження і запропоновано відповідні моделі будови молекул, то структурними особливостями молекул полісахаридів почали цікавитися значно пізніше.

Полісахариди — високомолекулярні сполуки, широко розповсюджені у природі, мають різне походження, хімічний склад і властивості. Будова молекул та особливості поведінки їх водних розчинів викликають значний інтерес як з теоретичної точки зору самовільного утворення структурованих систем у природі, так і практичного застосування. Природні полісахариди широко використовують у харчовій промисловості, водні розчини яких здатні швидко структуруватися, утворюючи при певних умовах гідрогелі, що відзначаються високою в'язкістю, міцністю, еластичністю, стабільністю [1,2].

Згідно з сучасними дослідженнями, молекули полісахаридів мають складну будову і проявляють здатність до утворення спіральних ланок, де особливе значення у стабілізації такої структури має вода. Ці спіральні ланки стійкі до температури 50–80°C, після чого вони розпадаються і утворюють розгалужену структуру міжмолекулярних водневих зв'язків.

Серед низки полісахаридів найбільш універсальним і поширеним у природі є крохмаль. Він присутній у складі об'єктів рослинного та тваринного світу і проявляє специфічні властивості у процесах його використання і перероблення [2,3]. Оскільки всі перетворення будови крохмалю відбуваються у водному середовищі, важливо встановити значення води у цих процесах завдяки існуванню розгалужених водневих зв'язків між її молекулами та гідрофільними ланками вуглеводневих ланцюгів.

Найбільш важливу інформацію про стан та значення води у складі біополімерів на молекуляр-

ному рівні отримують із рентгенофазового аналізу, ІЧ- та ЯМР-спектрів. У даній роботі ці методи використовуються для дослідження впливу температури на характер міжмолекулярних взаємодій і рухливості молекул у розчинах крохмалю різного походження.

Виявлені закономірності підвищення активності молекул полімеру у процесі конформаційних переходів при високих температурах, які приводять до посилення взаємодій між окремими фрагментами біополімеру та утворення нових структур крохмалю у розчинах (явище ретроградації), а також взаємодій з молекулами інших інгредієнтів, що присутні у розчині, використані для пояснення їх значення у практичному застосуванні полісахаридів, зокрема для очищення харчових розчинів. Припускається, що при цьому також буде інтенсивніше відбуватися адсорбція молекул полісахаридів на поверхні твердих дисперсних частинок. Як приклад, можна навести результати досліджень підвищення ефективності освітлення фруктових соків при додаванні до них адсорбентів — глинистих мінералів при підвищених температурах [4,5].

Методика експерименту

Для виконання експериментів готували 10% суспензії нативного картопляного крохмалю у дистильованій воді і витримували в термостаті 30 хв при різних температурах у діапазоні 25–90°C. Після цього зразки висушували до досягнення рівноваги при кімнатній температурі та подрібнювали.

Для отримання рентгенограм використовували дифрактометр «Дрон-2».

ІЧ-спектри поглинання крохмалю реєстрували на Фур'є-спектрометрі Vector-22 (Bruker, Німеччина). Для цього досліджували зразки пресували в таблетку з КВг. Спектри ЯМР ¹H розчинів крохмалю у важкій воді записували при кімнатній температурі на імпульсному спектрометрі Avance-400 (Bruker, Німеччина) з робочою частотою 400 МГц. Спектрограми соку в ультрафіолетовій та видимій областях записували на спект-

рофотометрі Helios Omega UV-VIS (Thermo scientific) та фотометрі КФК-3 (Росія).

Для очищення свіжовичавленого яблучного соку використовували дисперсний мінерал глауконіт (оброблений при температурі 160°C протягом трьох годин) у кількості 5 мас.%. Процес очищення виконували у діапазоні температур 25–80°C.

Результати та їх обговорення

Найбільш доказовим фактом наявності структурних елементів у молекулах полісахаридів є присутність вузьких рефлексів на рентгенограмах цих речовин. Так у низці робіт наведені рентгенограми різних за природою крохмалів [6,7], пектинів [8], інуліну [9], на яких спостерігаються декілька вузьких рефлексів від квазікристалічної ґратки полімерів та широке гало молекулярних агрегатів. Присутність декількох вузьких рефлексів на фоні широкого гало свідчить про наявність у полімері структурованих ділянок, в яких молекули полісахариду утворюють подвійні спіралі з розташованими в них молекулами води.

Як приклад, на рис. 1 наведені рентгенограми повітряно-сухих зразків картопляного крохмалю, що попередньо витримувалися у водних розчинах при різних температурах. Видно, що з підвищенням температури оброблення водних розчинів полісахариду крохмалю вузькі рефлекси на рентгенограмах спочатку незначно розширюються до 60°C, а при нагріванні суспензії вище 70°C практично зникають. Це свідчить про руйнування квазікристалічної структури полімеру.

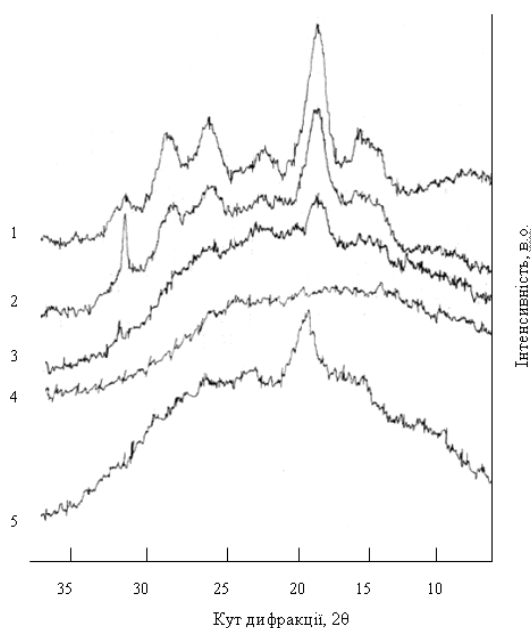


Рис. 1. Рентгенограми повітряно-сухих зразків картопляного крохмалю, обробленого за температури: 25 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 100°C (5)

Для підтвердження цих припущень та більш глибокого вивчення природи структурних перетворень крохмалю здійснено дослідження особливостей міжмолекулярних взаємодій та рухливості молекул в дисперсіях методами ІЧ-спектроскопії та магнітного резонансу на ядрах ¹H.

Найбільший інтерес в ІЧ-спектрах крохмалів (рис. 2) викликає аналіз високочастотних смуг поглинання в області 3100–3700 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням гідроксильних груп молекул крохмалю та води. Для нативного зразка поглинання спостерігається у широкій області частот, що свідчить про існування різних за міцністю водневих зв'язків від слабких при 3700 см⁻¹ до досить сильних при 3200 см⁻¹.

Можна припустити, що сильні водневі зв'язки утворюють молекули води з молекулами вуглеводнів у подвійних спіралях. Тут молекули води виступають у значенні структуроутворювачів, тобто саме вони стабілізують структуру подвійних спіралей.

Руйнування квазікристалічної структури, що відбувається при температурі оброблення водних розчинів крохмалю вище 70°C, характеризується зменшенням числа молекул води в структурі подвійних спіралей, тобто сильнов'язаних молекул води. На це вказує послаблення інтенсивності смуг поглинання в області 3200–3300 см⁻¹ (рис. 2, крива 2).

Незначні зміни в ІЧ-спектрах спостерігаються і в області деформаційних коливань. Так смуга при 575 см⁻¹, що притаманна коливанням ланцюга –С–С–С– зв'язків, зникає в спектрах зразків, прогрітих при 90°C. Це свідчить про те, що вуглеводневі ланцюги отримують свободу рухів після структурної реорганізації полімеру.

Суттєві зміни при нагріванні водних розчинів крохмалів відбуваються і в смугах ЯМР ¹H. Так в спектрах водних розчинів нативного зразка спостерігається інтенсивна смуга поглинання в області d~5 м.д (рис. 3), що відповідає сигналу протонів води та гідроксильних груп полімеру, які швидко обмінюються між собою. На крилах цієї смуги видно сліди протонів вуглеводневих груп крохмалю. У спектрі ЯМР водного розчину полімеру, прогрітого при 90°C, поряд із сигналом води в області d~4 м.д. чітко проявляється і сигнал груп СН (рис. 3, крива 2). Це є також доказом того, що у процесі структурних перетворень при нагріванні зразків крохмалю вуглеводневі ланцюги отримують свободу рухів. Аналогічні висновки зроблені в низці робіт з використанням ЯМР для аналізу стану води в дисперсіях крохмалів [10,11].

Отже, здійснені дослідження вказують на вирішальну роль молекул води у стабілізації впорядкованої структури макромолекул полісахариду. З підвищенням температури спостерігається послаблення водневих зв'язків між полімерними ланцюгами і молекулами води, в результаті чого відбу-

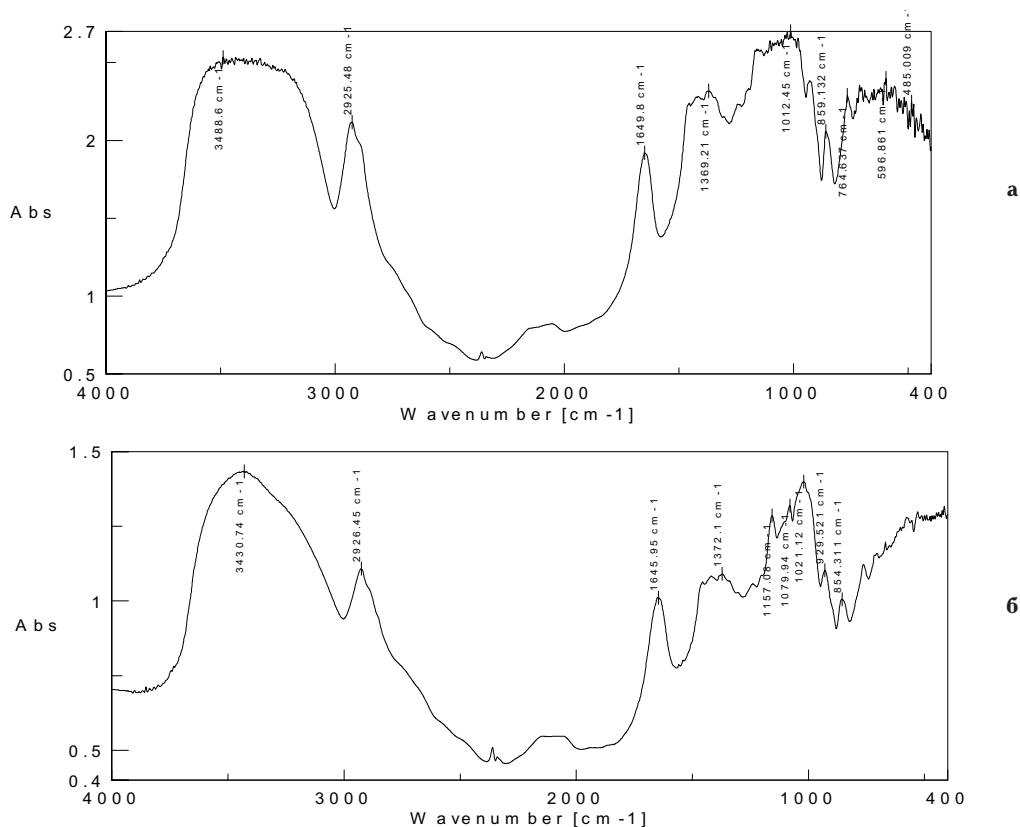


Рис. 2. ІЧ-спектри картопляного крохмалю: а – нативного; б – термообробленого при температурі 90°C

вається структурна перебудова кристалогідрату крохмалю.

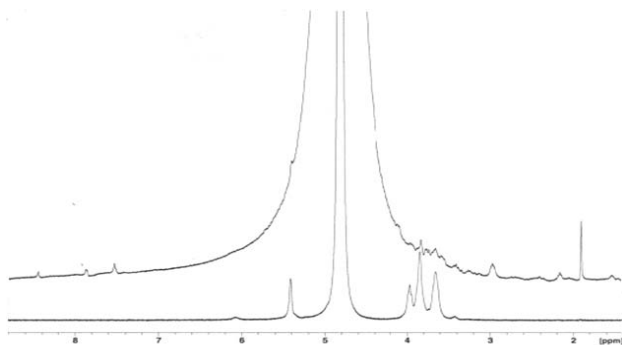


Рис. 3. Спектри ЯМР ¹H водних розчинів картопляного крохмалю: (1) нативного, (2) термообробленого при 90°C

Можна припустити, що після руйнування квазікристалічної ґратки крохмалю молекули полімеру набувають великої збиткової енергії, яка витрачається не лише на утворення нових полімерних структур (ретроградації, рис. 1, крива 5), а і на підсилення взаємодії з іншими молекулами та ненасиченою поверхнею частинок глинистих дисперсних мінералів.

Гіпотеза про особливості взаємодії розчинів полісахаридів з поверхнею дисперсних мінералів була використана у роботах [12–14] для вивчення умов виникнення наноструктур. Плівки, що утворюються при взаємодії розчинів крохмалів з мон-

тморилонітом при температурах 70–90°C, характеризуються підвищеною міцністю і використовуються у виробництві пакувальних матеріалів.

Для перевірки попередньо зроблених висновків про підвищення ефективності міжмолекулярних взаємодій у процесі структурних перетворень полісахаридів було проведено дослідження процесу очищення фруктових соків мінералом глауконітом у діапазоні температур 20–80°C.

Свіжевичавлений фруктовий сік є біохімічно складною системою, де поряд з цукристими речовинами присутні полісахариди та різні амінокислоти, як забруднюючі домішки, температурна поведінка яких повинна бути подібна до крохмалів.

Глауконіт – природний дисперсний глинистий мінерал з шарувато-радіальною структурою алюмосилікатних ланцюгів. На відміну від пластинчатих частинок, наприклад, монтморилоніту, дисперсні частинки глауконіту мають шароподібну форму і практично не набрякають у водних розчинах. Адсорбцію органічних молекул можна чекати на зовнішній поверхні цих частинок та частково у міжпакетному просторі алюмосилікатних шарів мінералу поблизу поверхні.

На рис. 4 наведені спектрограми поглинання світла яблучним соком у видимій області, попередньо нагрітим з добавками глауконіту при температурах 25, 40, 60, 80°C. Видно широкую смугу у діапазоні 320–550 нм для свіжевичавленого соку,

що відноситься до різних хромофорів, існуючих у складі соків: ненасичених зв'язків молекул полісахаридів, амінокислот, поліфенолів та ін., які видаляються у процесі адсорбційного очищення соків. По мірі нагрівання соку інтенсивність і форма цієї смуги зменшується, і за температури 80°C вона практично зникає.

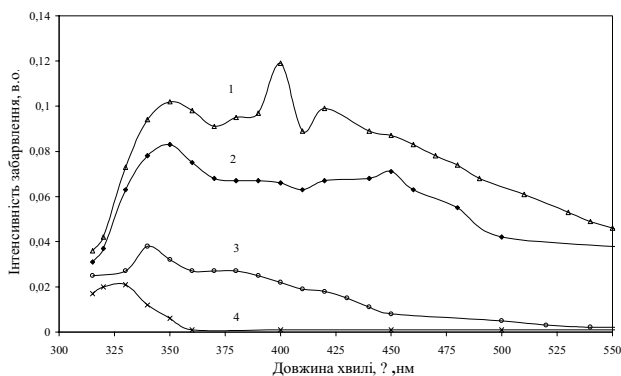


Рис. 4. Спектрограми поглинання світла яблучним соком, попередньо нагрітим з мінералом глауконітом при температурах: 25 (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4), у видимій області

Залежність інтенсивності поглинання світла соком при довжині хвилі 380 нм від температури нагрівання майже лінійна (рис. 5) і перетинає вісь температур при 74°C. Цю температуру, можна вважати оптимальною у процесах адсорбційного очищення яблучного соку.

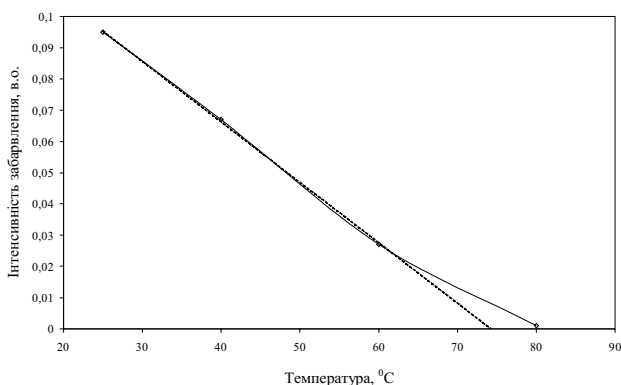


Рис. 5. Залежність інтенсивності поглинання світла яблучним соком від температури при довжині хвилі 380 нм

Більш складною є спектральна поведінка фруктового соку в ультрафіолетовій області (рис. 6). Тут спостерігається низка чітко розділених піків поглинання світла, що також відноситься до окремих хромофорів. Їх інтенсивність суттєво зменшується при додаванні глауконіту до соку та підвищенні температури його очищення аж до повного зникнення деяких смуг при 80°C. Проте, при цій температурі обробки з'являється нова відносно інтенсивна смуга при довжині хвилі 280 нм. Її

поява може бути пов'язана з вимиванням із мінералу органічних речовин при 80°C, що збереглися в його структурі у період утворення мінералу в природі. На користь такого припущення можна привести факт, що на термомаспектрограмах глауконіту чітко фіксується видалення фрагментів органічних молекул в області температур 80–140°C. Використання глауконіту, попередньо прогрітого при 160°C на протязі трьох годин, у процесі очищення яблучного соку при 80°C не показало появи цієї смуги поглинання в УФ-спектрі.

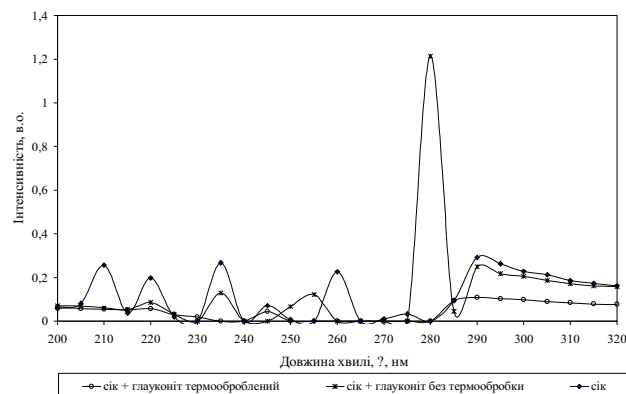


Рис. 6. Спектри поглинання світла яблучним соком, прогрітим до температури 80°C, в ультрафіолетовій області

Висновок

При підвищенні температури в розчинах крохмалю відбувається фазове перетворення структури полімеру, тобто плавлення кристалогідрату полісахариду, в результаті чого збільшується активність його молекул у міжмолекулярних взаємодіях.

Така поведінка біологічних молекул перевірена при виконанні адсорбційного очищення соків дисперсним мінералом глауконітом. Встановлено оптимальну температуру цього процесу (74°C). Доведено, що при використанні глинистих мінералів в якості адсорбентів харчових продуктів необхідне їх термооброблення при 120–160°C для уникнення вторинного забруднення продуктів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.Н. Пищевые добавки. — М.: Колос, Колос-Пресс, 2002. — 256 с.
2. Филипс Г.О., Вильямс П.А. Справочник по гидроколлоидам: пер. с англ. / Ред. А.А. Кочеткова, Л.А. Сарфанова. — СПб.: ГИОРД, 2006. — 536 с.
3. Линец А.А. Технология крохмалю та крохмалепродуктів. — К.: НУХТ, 2003. — 165 с.
4. Дослідження адсорбції колоїдних речовин яблучного соку палигорськітом / Матко С.В., Манк В.В., Мельник Л.М. та ін. // Харчова промисловість. — 2005. — № 4. — С.50-53.
5. Шейко Т.В., Мельник Л.М., Марценюк О.С. Кіне-

тика адсорбції пектинових речовин монтморилонітом і глауконітом із соку столового буряка // Наукові праці НУХТ. — 2009. — № 29. — С.33-36.

6. *Zihua Ao, Jay-lin Jane*. Characterization and modeling of the A- and B-granule starches of wheat, triticale, and barley. // *Carbohydrate Polymers*. — 2007. — Vol.67. — P.46-55.

7. *Wajira S. Ratnayake, David S. Jackson*. A new insight into the gelatinization process of native starches. // *Carbohydrate Polymers*. — 2007. — Vol.67. — P.511-529.

8. *Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites* / Pasqualina Mangiacapra, Giuliana Gorrasi, Andrea Sorrentino, Vittoria Vittoria // *Carbohydrate Polymers*. — 2006. — Vol.64. — P.516-523.

9. *Effect of water uptake on amorphous inulin properties*. / Sebastien N. Ronkarta, Michel Paquot, Christian Fougnyes, Claude Deroanne and Christophe S. Bleckera // *Food Hydrocolloids*. — 2009. — Vol.23. — P.922-927.

10. *Starches: characterization, properties, and applications* / Ed. C.A. Bertolini. — New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2010. — 276 p.

11. *Li S., Dickinson L.C., Chinachoti P*. Mobility of “Unfreezable” and “Freezable” water in waxy corn starch by ^2H and ^1H NMR // *J. Agric. Food Chem.* — 2008. — Vol.46. — P.62-71.

12. *Henriette M.C. de Azeredo*. Nanocomposites for food packaging applications. // *Food Research International*. — 2009. — Vol.42. — P.1240-1253.

13. *Kazem Majdzadeh-Ardakani, Amir H. Navarchian, Farhad Sadeghi*. Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. // *Carbohydrate Polymers*. — 2010. — Vol.79. — P.547-554.

14. *Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays* / Frederic Chivrac, Eric Pollet, Marc Schmutz, Luc Averous // *Carbohydrate Polymers*. — 2010. — Vol.80. — P.145-153.

Надійшла до редакції 12.01.2012