

# Состояние воды в крахмале и его экструдатах по данным ЯМР

В.В.МАНК, Е.В.КОБЫЛИНСКАЯ, В.Н.КОВБАСА

Украинский государственный университет пищевых технологий

В рецептуры многих пищевых продуктов, в частности, пищевых концентратов, входит крахмал различных зерновых культур. Для улучшения качества, а также для создания новых пищевых продуктов последнее время все чаще применяют различные модифицированные крахмалы, т. е. крахмалы с направленными измененными свойствами [1]. Важную роль в определении качества полуфабрикатов и пищевых продуктов, а также в технологических процессах их переработки играет состояние воды. Относительно форм связи воды в пищевых продуктах еще не сформировалось единого мнения.

Настоящая работа посвящена исследованию состояния воды в крахмалах картофельного, кукурузного, пшеничного происхождения и их экструдатах с помощью ЯМР (ядерно-магнитного резонанса) высокого разрешения и широких линий. Как известно [2], метод ЯМР дает возможность сделать количественную оценку содержания тех или иных компонентов в смеси, а также судить о характере взаимодействия между ними. Такая оценка следует из анализа интегральных интенсивностей отдельных полос спектра ЯМР (площади под кривой поглощения), которые пропорциональны концентрации резонирующих ядер при соответствующих условиях измерения, а также из анализа величины их химических сдвигов  $\delta$ , м. д. (миллионные доли).

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) нативных и модифицированных крахмалов записывались на импульсном спектрометре с Фурье-преобразователем СХР-200 (Bruker) с рабочей частотой 200,13 МГц и спектрометре ЯМР широких линий РЯ-2301 с рабочей частотой 16,0 МГц при комнатной температуре. Образцы крахмалов помешали в стеклянные трубки для датчика ЯМР, которые плотно закрывались. Вращение образцов не применялось. Использование двух спектрометров ЯМР на разных частотах необходимо для подтверждения результатов и заключений, которые следуют из анализа спектров.

Для модифицирования крахмалов использовали экструзионную обработку, которая, как и другие воздействия, влечет за собой изменение свойств и структуры обработанного материала. Экструдирование проводили на двухшнековом варочном экструдере при температуре 140 °С и влажности материала 20–22 %.

Для всех образцов крахмала, сведения о которых приведены в табл. 1, спектры ЯМР состоят из двух хорошо разрешенных компонент: узкой и широкой (рис. 1, 2). На примере картофельного крахмала четко видно смещение центров поглощения этих полос, причем широкая полоса асимметрична (рис. 1, а). Она обусловлена протонами жесткой матрицы крахмала, движения которых ограничены. Вследствие этого диполь-дипольные взаимодействия между ними не усредняются, что приводит к широкой линии. Напротив, молекулы поглощенной крахмалом воды сохраняют высокую подвижность, вследствие чего их линия в спектре ЯМР узкая (полуширина линии  $\Delta\nu_{1/2} \cong 1,0$  кГц). Смещение центра узкой полосы в слабое поле относительно широкой обусловлено разными химическими сдвигами молекул воды и протонсодержащих групп крахмала:  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{СНОН}$  и др. Сигналы этих групп смещены в сильное магнитное поле относительно воды на 2–4 м.д. или 0,4–0,8 кГц [3]. Тот факт, что в области этих групп узкие полосы не наблюдаются, говорит о том, что подвижных органических веществ в данной системе не имеется. Таким образом, узкая линия однозначно относится к молекулам поглощенной крахмалом воды.

Образец крахмала	Массовая доля влаги, %	Отношение интегральной интенсивности узкой и широкой полос ЯМР		Полуширина узкой полосы ЯМР $\Delta\nu_{1/2}$ , кГц	Химические сдвиги узкой полосы ЯМР*, м.д.	
		$K_u$	$K_s$		$\delta_1$	$\delta_2$
Картофельный	13,5	0,254	0,243	0,97	–	8,6
Кукурузный	12,0	0,168	0,216	0,97	9,8	–
Пшеничный	11,5	0,143	0,207	0,84	–	9,05
Экструдаты крахмалов						
Картофельный	8,7	0,156	0,103	1,0	10,28	–
Кукурузный	–	–	–	1,60	11,28	8,58
Пшеничный	10,9	0,196	0,122	1,60	10,26	9,06
Экструдаты крахмалов после 3-х месяцев хранения						
Картофельный	7,4	0,133	0,045	1,0	–	7,87
Кукурузный	8,0	0,144	0,092	1,51	–	7,10
Пшеничный	8,2	0,150	0,068	2,06	–	7,10

\*Химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана (TMS), запаянного в отдельный капилляр как внешний стандарт. Обозначения  $\delta_1$  и  $\delta_2$  указаны на рис. 1.

Учитывая химическую формулу отдельного звена полимолекулярной цепи крахмала  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  ( $M=162$ ), можно теоретически оценить соотношение узкой и широкой полос поглощения при условии, что вся поглощенная влага дает вклад в узкий сигнал. Допустим в  $a_k$  граммах крахмала содержится

$$\frac{a_k}{162} \cdot N \cdot 10 \text{ атомов водорода, где } N - \text{ число Авогадро, а в } a_s$$

$$\text{граммах воды} - \frac{a_s}{18} \cdot N \cdot 2 \text{ атомов водорода. Так как площадь}$$

под кривой поглощения ЯМР,  $I$ , пропорциональна числу атомов водорода, можно записать соотношение:

$$K_p = \frac{I^y}{I^w} = \frac{N \cdot a_s}{N \cdot a_k} = \frac{9}{16,2} = 1,8 \cdot \frac{a_s}{a_k} = 1,8 \cdot 10^{-2} \cdot w$$

где  $w$  – влажность образца, %.

Сравнивая расчетное значение  $K_p$  нативных крахмалов с определенным из экспериментальных спектров (табл. 1) можно видеть, что для картофельного крахмала они сопоставимы, а для кукурузного и пшеничного экспериментальные значения  $K_p$  значительно меньше  $K_p$ . Из этого сравнения следует, что не вся поглощенная кукурузным и пшеничным крахмалом вода ответственна за узкую полосу в спектре ЯМР. Можно предположить, что часть этой воды связывается с крахмалом более жестко, образуя кристаллогидратные формы. В них молекулы воды теряют подвижность и их сигнал сильно расширяется, сливаясь с сигналом протонов скелета крахмала. Этот факт можно учесть в расчетах, если принять, что поглощенный крахмалом воды находится в кристаллогидратной форме,  $n_2$ , а часть в подвижной,  $n_1$ . Причем  $n_1 + n_2 = 1$ .

Тогда в широкую полосу дают вклад атомы водорода:

$$I^w = \frac{N \cdot a_k}{16,2} + \frac{N \cdot a_n \cdot n_2}{9}$$

а в узкую:

$$I^y = \frac{N(1-n_2) \cdot a_n}{9}$$

Отношение интегральной интенсивности узкой и широкой полос ЯМР составляет:

$$K_p = \frac{I^y}{I^w} = \frac{1-n_2}{\frac{55,53}{w} + n_2}$$

Отсюда:

$$n_2 = \frac{1-55,53 \cdot \frac{K_p}{w}}{K_p + 1}$$

Сравнивая  $K_p$  с экспериментально полученным значением  $K_s$ , рассчитано количество кристаллогидратной воды для каждого вида крахмала. Оказалось, что в картофельном крахмале она вообще отсутствует, а в кукурузном и пшеничном ее содержание составляет 2,1 и 3,1 % соответственно.

Выводы о наличии кристаллогидратной воды в крахмале подтверждаются анализом форм полос поглощения ПМР. Если в случае картофельного крахмала, как отмечалось выше, широкая полоса протонов каркаса смещена в сильное магнитное поле и асимметрична (рис. 1, а), то в случае кукурузного крахмала центры широкой и узкой полос практически

совпадают (рис. 1, б). Наложение сигнала протонов неподвижных молекул воды на сигнал протонов крахмала приводит к кажущейся симметрии общего спектра ЯМР.

Аналогичные заключения следуют и из качественного анализа спектров ЯМР широких линий изученных крахмалов. Наиболее интенсивная узкая полоса поглощения наблюдается для нативного картофельного крахмала, а наименее интенсивная — для пшеничного крахмала. Широкая полоса наименьшая — для картофельного крахмала, как и следовало ожидать из приведенных выше расчетов. К сожалению, количественная оценка разных типов протонов здесь затруднена, поскольку двойное интегрирование спектров ЯМР, необходимое для получения соотношения их интегральных интенсивностей, приводит к большим ошибкам.

В спектрах ЯМР экструдатов крахмалов (рис. 1, в, г) также видны широкая и узкая полосы поглощения, однако узкая полоса уменьшается по интенсивности. Термогравиметрические измерения (см. таблицу) показывают, что наибольшее количество воды при экструдировании удаляется из картофельного крахмала, а наименьшее — из пшеничного, что также согласуется с приведенными выше модельными расчетами.

Обращает на себя внимание тот факт, что измеренные из спектров ЯМР соотношения интегральных интенсивностей  $K_s$  для экструдатов (см. таблицу) выше, чем рассчитанные по предложенному выше уравнению для данной влажности образца  $K_p$ . По-видимому, это связано с тем, что влажность образцов устанавливается после получения экструдата, а запись спектров ЯМР проводится через некоторое неконтролируемое время, когда образец адсорбировал из воздуха какое-то количество воды. Это четко просматривается при сравнении узкой полосы спектра ЯМР полученного экструдата и выдержанного 3 месяца (рис. 1, в, г). В последнем случае узкая полоса сильно растет по интенсивности.

Следует отметить одну особенность из анализа химических сдвигов воды в свежем экструдате и выдержанном в течение 3-х месяцев. Вместе с ростом интенсивности наблюдается смещение узкой полосы в сильное поле на 1,5–2,0 мд. Здесь можно предположить существование двух типов воды, которые дают вклад в узкую полосу поглощения. Очевидно, что вода, связанная непосредственно с гидрофильными центрами крахмала, более прочно удерживается в образце и не удаляется при экструзии. Ее сигнал смещен в более сильное поле, что также свидетельствует о более сильных водородных связях адсорбированной воды по сравнению с осмотически связанной водой в капиллярах крахмала.

Анализ спектров ЯМР широких линий (рис. 2) показал, что в процессе экструзии крахмалов вместе со снижением интенсивности узкой полосы заметно уменьшение интенсивности и широкой полосы спектра. Возможно, в процессе экструзии разрушается кристаллическая решетка кристаллогидратов крахмала и вода переходит в менее связанное подвижное состояние.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что в крахмалах содержится, как минимум, три типа воды, отличающихся характером связи: химически связанная, или кристаллогидратная, адсорбированная на гидрофильных центрах крахмала, и осмотически связанная, или капиллярная. Их соотношение различно для картофельного, кукурузного и пшеничного крахмалов. По-видимому, это зависит от особенностей синтеза крахмала самими растениями, а также от методов извлечения крахмала из них. Экструдирование крахмалов приводит к удалению части наименее связанной осмотической влаги и перераспределению форм связи воды в процессе деформации структуры крахмала.

#### Литература

1. Жушман А.И., Коптелова Е.К. Новые виды крахмалов и крахмалопродуктов для пищевой промышленности. — М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1971. — 79 с.
2. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. — М.: Наука, 1986. — 224 с.
3. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения. — М.: ИИЛ, 1962. — 592 с.

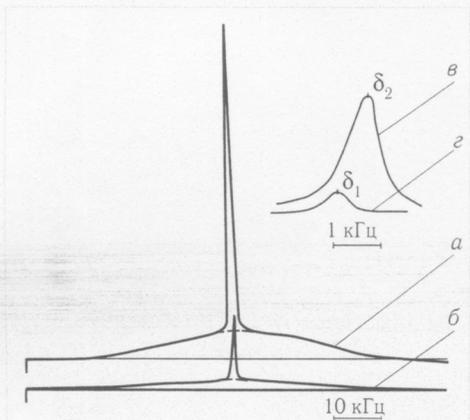


Рис. 1. Спектры ПМР крахмалов: а — нативного картофельного; б — нативного кукурузного; в, г — узкая полоса спектра экструдата кукурузного крахмала в разные периоды его хранения (0 и 3 месяца, соответственно)

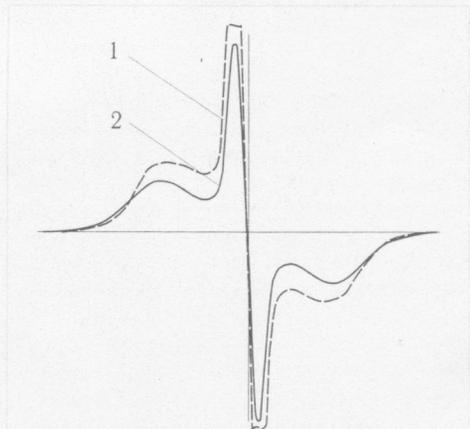


Рис. 2. Спектры ПМР широких линий: 1 — экструдата пшеничного крахмала, 2 — экструдата картофельного крахмала