

## МАЛЬТОДЕКСТРИНЫ – НАТУРАЛЬНЫЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

*Е.В. Грабовская, Н.И. Штангеева, М.П. Купчик, А.И. Украинец,  
В.М. Климович, Национальный университет пищевых технологий  
(г.Киев, Украина)*

Раньше крахмал использовали только в нативном виде, но с повышением технического и технологического уровня отраслей промышленности требует расширения использования производных крахмала, полученных в результате специальной обработки. Физические, химические и технологи-

ческие свойства производных крахмала могут изменяться в зависимости от требований потребителя. В последнее время в мире большое внимание уделяется расширению ассортимента природных структурообразователей. В качестве такого структурообразователя применяются крахмалопродукты, которые образуются при ферментативной модификации крахмала. Это мальтодекстрины, продукты гидролиза крахмала. Они содержат в основном полисахариды крахмала со средней молекулярной массой, включая некоторую часть коротких амилозоподобных молекул с прямой цепочкой. Высокомолекулярная часть мальтодекстрина является продуктом гидролиза амилопектина. Эти молекулы имеют тенденцию ассоциироваться в водной эмульсии, формируя гель. Известно, что нативные крахмалы после клейстеризации в концентрации 8-12 % образуют стойкий гель. Этим свойством обладают и многие модифицированные крахмалы. Но их нельзя использовать в качестве структурообразователей и носителей консистенции в пищевых продуктах, так как в процессе приготовления под действием температур их структура разрушается. Продукты приобретают клеящие свойства и крахмальный привкус. Мальтодекстрины с глюкозным эквивалентом в пределах 5-8 % содержат некоторое количество олигосахаридов с низкой молекулярной массой, которые остаются в растворе и задерживают формирование геля. В результате, при концентрации мальтодекстрина выше 25 % образуется мягкий термореверсивный гель, который плавится при повышении температуры и "застывает" при охлаждении подобно пищевым жирам. Поэтому мальтодекстрины с низкой степенью расщепления применяются как заменители жира и структурообразователи в продуктах пониженной калорийности, таких как маргарины, майонезы, кремы, мороженое, соусы, различные кондитерские продукты и молочные десерты.

Особенностью технологии производства мальтодекстринов являются необходимость обеспечить в процессе ферментативного гидролиза (с применением бактериальной  $\alpha$ -амилазы) полноту клейстеризации крахмальных гранул и не допустить ретроградации крахмала. В основе технологии ферментативный гидролиз полимолекул крахмала, который осуществляется в особом температурном режиме. При этом сначала происходит набухание крахмальных зерен, потом гидролиз крахмала, причем крахмал, который перешел в раствор расщепляется ферментом гораздо быстрее, чем тот,

который остается в твердой фазе. В данном, случае наряду с гомогенным гидролизом имеет место гетерогенный. Благодаря двум различным формам физического состояния субстрата ферментативное расщепление приводит к получению продуктов гидролиза со следующим распределением молекул по размерам: глюкозы – менее 0,3 %, олигосахаридов – 15 %, высокомолекулярной фракции – 65-68. Изученные нами функциональные свойства мальтодекстринов зависят от степени расщепления крахмала. Так, чем ниже степень гидролиза, тем выше гелеобразующая способность, вязкость продукта, способность предупреждать кристаллизацию сахаров, но ниже сладость и гигроскопичность.

Структурное строение мальтодекстрина изучали с помощью Raman спектроскопии. Спектры комбинационного рассеивания позволяют изучать конформационные изменения полисахаридов в растворах, явления гидратации и ассоциации молекул. На рис. 1 представлены спектры гелеобразного мальтодекстрина и клейстеризованного кукурузного крахмала подобной концентрации.

Полосы от  $3475$  до  $3085\text{ см}^{-1}$  спектра принадлежат валентным колебаниям гидроксильных групп, образующих водородные связи различной прочности. Оставшиеся в интервале от  $2980$  до  $2800\text{ см}^{-1}$  полосы принадлежат валентным колебаниям  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$  групп.

Структурная организация молекул регулярных полисахаридов в основном определяется тремя параметрами - углами вращения вокруг гликозидных связей  $\text{C}_1 - \text{O}$  ( $\varphi$ ) и  $\text{O} - \text{C}_4'$  ( $\psi$ ) и величиной валентного угла ( $\alpha$ ) в гликозидном мостике соседних пиранозных циклов. Так как взаимодействие соседних пиранозных циклов достаточно велико, величина валентного угла ( $\alpha$ ) в гликозидном мостике может варьировать в интервале от  $110$  до  $122^\circ$  и при этом имеет место изменение формы потенциальной функции полимерной молекулы. Форма потенциальной функции полимерной молекулы определяет амплитуду крутильных колебаний. Вытянутая вдоль одного из направлений потенциальная функция означает возможность крутильных колебаний большой амплитуды, причем асимметричных, которые могут дестабилизировать структурную организацию регулярной цепи полисахарида. Углы вращения вокруг гликозидных связей  $\text{C}_1 - \text{O}$  ( $\varphi$ ) и

O - C<sub>4'</sub> ( $\psi$ ) полностью описывают конформационные состояния данных пиранозных циклов полисахарида.

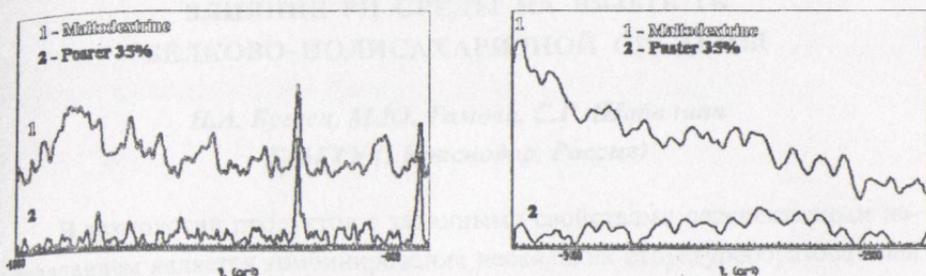


Рисунок 1 – Raman-спектры мальтодекстрина и клейстеризованного нативного крахмала

Наибольшие изменения имеют место для валентных колебаний гидроксильных групп, валентных колебаний  $\text{C-H}$  и  $\text{C-H}_2$  групп и маятниковых колебаний  $\text{C-H}_2$  групп ( $730 \text{ см}^{-1}$ ). Все указанные изменения спектра свидетельствуют, что в результате гидролиза при уменьшении длины полисахаридной цепи, вероятно, изменяется величина валентного угла ( $\alpha$ ) в гликозидном мостике и, как следствие, изменяется форма потенциальной функции полимерной молекулы, которая определяет амплитуду крутильных колебаний. В результате этого имеем вытянутую вдоль одного из направлений потенциальную функцию, что означает возможность крутильных колебаний большой амплитуды, асимметричных, которые могут дестабилизировать структурную организацию регулярной цепи полисахарида. Таким образом, можно объяснить значительные изменения интенсивности, формы и положения полос валентных колебаний гидроксильных групп, образующих водородные связи различной прочности, маятниковых колебаний групп  $\text{C-H}_2$  ( $730 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний  $\text{C-H}$  и  $\text{C-H}_2$  групп. Данный механизм объясняет причину изменения формы полисахаридной цепи мальтодекстрина. Следствием указанных изменений являются отличия в степени гидратации крахмала и мальтодекстрина, на что и указывают все изменения спектра. В свою очередь этим можно объяснить значительные отличия в способности к структурообразованию данных полисахаридов.

Показано, что результаты, полученные методом спинового зонда, позволяют установить строение надмолекулярных структур, которые получаются в водных растворах сахарозы. Действительно, константа (K), которая отвечает равновесию сахарозы (Scr) и соответствующего комплекса с n молекулами воды  $Scr + nH_2O \rightleftharpoons Scr \cdot nH_2O$ , имеет следующий вид:

$$K = \frac{[Scr \cdot nH_2O]}{[H_2O]^n \cdot [Scr]}$$

При условии, что равновесие полностью смещено в направлении образования гидрата, получим

$$K = \frac{[H_2O_{fr}]^n}{[H_2O_{tg}]}$$

где индексы "fr" и "tg" отвечают концентрациям свободной и связанной в комплекс с сахарозой водой, а показатель степени n характеризует количество связанных молекул.

Известно, что произведение мольного объема (V) на вязкость ( $\eta$ ) раствора является величина постоянная (Cn). В свою очередь, например, мольный объем раствора сахарозы в воде может быть записан в виде суммы произведений парциальных объемов на соответствующие концентрации:

$$V = v_{fr} [H_2O_{fr}] + v_{tg} [H_2O_{tg}],$$

где  $v_{fr}$  и  $v_{tg}$ ,  $[H_2O_{fr}]$  и  $[H_2O_{tg}]$  соответственно парциальные объемы и концентрации свободной и связанной воды. Комбинируя данные соотношения, нетрудно записать концентрации связанной и свободной воды через соответствующие вязкости. Переход к времени корреляции вращательной диффузии спинового зонда осуществляется с помощью известного соотношения Стокса-Эйнштейна. В целях определения величин чисел гидратации использованы литературные данные относительно времени корреляции вращательной диффузии свободного нитроксильного радикала в растворах сахарозы с концентрацией в пределах от 2 до 65 % и температурах от 278 до 323 К (P.S.Belton, L.H.Sutcliffe et.al. *Magnetic resonance in chemistry*, 1999, v.37, p.36-42).

Полученные данные свидетельствуют, что в зависимости от концентрации сахарозы количество молекул воды, которое образует комплекс, изменяется от 40 до 1. Определены термодинамические параметры данных супрамолекулярных структур. Учитывая электронное строение, проведен анализ строения комплексов не только с сахарозой, но и другими соединениями данного ряда, рассмотрены механизмы кристаллизации олигосаха-

ридов, предлагается новый концептуальный подход относительно процессов гелеобразования.