

Міністерство освіти і науки України
Національний університет харчових технологій

НАУКОВІ ПРАЦІ

НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

№ 12

РАМАН-СПЕКТРИ МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ

Останнім часом поширюються дослідження біологічних об'єктів за допомогою коливальної спектроскопії. Раман-спектри інформативніші, ніж ІЧ спектри, завдяки тому, що не мають дуже інтенсивних смуг, які перебивають великі області спектра. Раман-спектроскопія дає змогу вивчати конформаційні зміни молекул біополімерів у розчинах і драглях, явища гідратації та асоціації молекул, вплив розчинника на конформаційні перетворення молекул [1, 2]. Ми застосували метод комбінаційного розсіювання для аналізу модифікованих крохмалів. Досліджуючи спектри зразків, отриманих внаслідок фізико-хімічного оброблення кукурудзяного крохмалю, ми виділили області, що дають можливість говорити про зміни стану полімеру.

Конформаційні перетворення макромолекул крохмалю внаслідок модифікації вивчали за допомогою лазерного Раман-спектрометра. Спектри були записані в діапазонах 3600...2800 та 1500...800 cm^{-1} на лазерному Раман-спектрометрі, що має подвійний монохроматор — ДФС-24 (ЛОМО) та обладнаний лазером Ar^+ LGN-503 потужністю 1,3 Вт на хвилях завдовжки 488,0 та 514,5 нм, а також систему підрахунку фотонів, основний канал, що контролюється за допомогою ІОМ персонального комп'ютера 3DX 386.

Існує багато способів модифікації нативного крохмалю для отримання похідних, що мають певні властивості: здатність до драглетування, підвищена в'язкість та прозорість клейстерів, водопоглинальна здатність, розчинність тощо. Проте основна структура крохмалю (ланцюги амілози та амілопектину) внаслідок модифікації не змінюється [3]. Найвідоміші крохмалі отримано за допомогою часткового гідролізу кислотою або ферментом, дії окисника, екструзійного оброблення та заміщенням реакційноздатних груп з утворенням ефірів.

На рис. 1 показано Раман-спектри нативного кукурудзяного крохмалю, крохмалефосфату марки Б, екструзійного крохмалю, що набухає, та мальтодекстрину, отриманого внаслідок дії ферменту α -амілази. За допомогою характеристичних смуг, що відповідають коливанням складноєфірних зв'язків, можна визначити ступінь етерифікації крохмалефосфату, отриманого при високих температурах внаслідок етерифікації кукурудзяного крохмалю натрієвою сіллю фосфорної кислоти. Спектр крохмалефосфату відрізняється різким підвищенням інтенсивностей усіх смуг порівняно з нативним крохмалем. Спостереження за змінами у спектрі в області 3200...2800 cm^{-1} доводить реформування молекул з утворенням внутрішніх комплексних сполук. Широкі інтенсивні смуги 1190...1090 та 1150...1190 cm^{-1} , а також 1240 cm^{-1} можна віднести до валентних симетричних та асиметричних коливань відповідно єфірних і складноєфірних зв'язків у макромолекулах. Інтенсивні смуги у діапазоні довжини хвиль 3500...3200 cm^{-1} свідчать про збільшення кількості кристалізаційної, тобто зв'язаної, води.

Вивчаючи спектри комбінаційного розсіювання заміщених крохмалів, можна робити висновки про ступінь заміщення тих або інших реакційноздатних груп органічними чи неорганічними радикалами, визначити ступінь "зшивання" молекул біополімерів і за цими даними прогнозувати властивості крохмалю. Введення в молекулу по-

лісахаридів крохмалю навіть незначної кількості радикалів дає змогу підвищити в'язкість, водопоглинальну здатність та стабільність клейстерів.

Екструзія характеризується одночасною дією на оброблюваний матеріал вологи, теплоти, механічного напруження різного виду, що дає можливість отримати готові продукти оригінальної структури та фізико-хімічних властивостей. Зниження інтенсивностей смуг спектра екструзійного крохмалю в області 3250...3100 cm^{-1} свідчить про видалення внаслідок екструзії частини зв'язаної вологи. Збільшення інтенсивності коливань в області 1330...1200 cm^{-1} (деформаційні коливання CH_2 -, CH -, C-O-H -груп), а також 3030...2900 cm^{-1} (валентні коливання CH - та CH_2 -груп) свідчить про посилення коливань піранозних кілець і часткову деструкцію молекул. Тому екструзійний крохмаль вирізняється підвищеною водопоглинальною здатністю, розчинністю, пониженою в'язкістю клейстеру та іншим механізмом гідратації порівняно з нативним крохмалем. Зміщення інтенсивності ліній спектра у високохвильовій області у діапазоні 3500...3300 cm^{-1} свідчить про ослаблення водневих зв'язків у молекулах екструзійного крохмалю та про його часткову розчинність. Подвійна інтенсивна смуга в області 2930...2880 cm^{-1} у спектрі екструзійного крохмалю, що відповідає деформаційним коливанням CH - та CH_2 -груп, свідчить про внутрішньомолекулярну перебудову та утворення вторинної структури полімеру. Спостерігаючи Раман-спектри модифікованих крохмалів, можна характеризувати глибину структурних змін, що відбулись внаслідок модифікації, а також зміни властивостей залежно від технологічних параметрів проведення процесу.

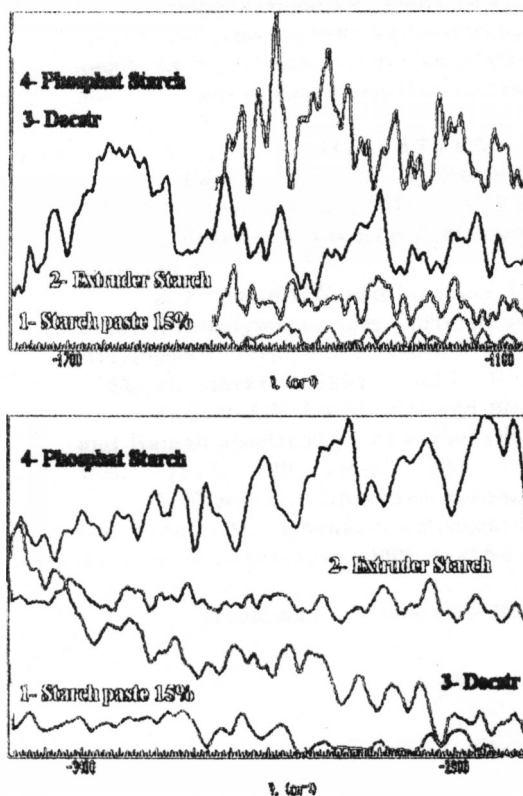


Рис. 1. Раман-спектри модифікованих крохмалів

За кордоном широко використовують мальтодекстрини — продукти з масовою часткою редукувальних речовин від 2 до 20 %, що отримані внаслідок ферментативного гідролізу крохмалю. Мальтодекстрини містять полісахариди крохмалю середньої молекулярної маси, включаючи невелику кількість коротких молекул з прямим ланцюгом, які мають тенденцію асоціювати у водній емульсії, формуючи драглі. Проте молекулярні ланцюги надто короткі, щоб сформувати необоротні драглі, як це відбувається у крохмальних молекул великої молекулярної маси. Мальтодекстрини з низьким глюкозним еквівалентом (5...8 %) містять невелику кількість олігосахаридів, що затримують формування драглі. Внаслідок такої будови при концентрації мальтодекстрину у розчині вище ніж 25 % утворюються пластичні термореверсивні драглі, які плавляться подібно до харчових жирів і відновлюються при охолодженні. Посилення інтенсивності ліній у спектрі мальтодекстрину в межах 3400...3500 cm^{-1} свідчить про збільшення кількості зв'язаної води. На рис. 2 показано спектри драгледобірного мальтодекстрину та клейстеризованого кукурудзяного крохмалю подібної концентрації. У спектрі мальтодекстрину виділяється смуга 1650 cm^{-1} — деформаційні коливання амідних груп NH та CO-N, що свідчить про наявність білка. Область коливань груп OH, що беруть участь в утворенні водневих зв'язків (3400...3085 cm^{-1}), у спектрі мальтодекстрину відрізняється меншою інтенсивністю ліній відносно області, що відповідає коливанням вільних гідроксильних груп (3500...3400 cm^{-1}). У спектрі нативного кукурудзяного крохмалю, навпаки, можна відмітити збільшення інтенсивності коливань, що відповідають гідроксильним групам, зв'язаним водневими зв'язками. Лінії, що залишилися в інтервалі від 2980 до 2800 cm^{-1} , належать валентним коливанням CH- та CH₂-груп.

Структурна організація молекул регулярних полісахаридів визначається в основному трьома параметрами: кутами обертання навколо глікозидних зв'язків C₁ - O (φ) та O - C₄ (ψ) та кутом α в глікозидному містку сусідніх піранозних циклів. Оскільки взаємодія сусідніх піранозних циклів досить значна, значення валентного кута α в глі-

козидному містку може змінюватися в межах від 110 до 122° [4, 5], при цьому змінюється форма потенційної функції полімерної молекули (ця форма визначає амплітуду крутильних коливань). Витягнута вздовж одного з напрямків потенційна функція означає можливість крутильних коливань великої амплітуди, асиметричних, які можуть дестабілізувати структурну організацію регулярного ланцюга полісахариду. Кути обертання навколо глікозидних зв'язків C₁ - O (φ) та O - C₄ (ψ) повністю описують конформаційні стани цих піранозних циклів полісахариду. Порівнюючи згаданий спектр крохмалю з подібним спектром мальтодекстрину, слід зазначити, що як в області валентних коливань гідроксильних груп, так і в інтервалі від 1800 до 700 cm^{-1} можемо спостерігати значні зміни положення максимумів, форми контурів та інтенсивностей таких смуг спектра: 730 cm^{-1} , 810, 1160, 1260, 1350, 1405, 1655, 1730, 2865, 2900, 2980, 3085, 3240, 3370 та 3475 cm^{-1} . Найбільші зміни спостерігаються для валентних коливань гідроксильних груп, валентних коливань CH- та CH₂-груп і маятникових коливань CH₂-груп (730 cm^{-1}). Усі ці зміни спектра свідчать про те, що внаслідок гідролізу при зменшенні довжини полісахаридного ланцюга, ймовірно, змінюється величина валентного кута α в глікозидному містку, тому змінюється також форма потенційної функції полімерної молекули, яка визначає амплітуду крутильних коливань. Внаслідок цього маємо витягнуту вздовж одного з напрямків потенційну функцію, що означає можливість крутильних асиметричних коливань великої амплітуди, які можуть дестабілізувати структурну організацію регулярного ланцюга полісахариду. Таким чином можна пояснити значні зміни інтенсивності, форми та положення смуг валентних коливань гідроксильних груп, що утворюють водневі зв'язки, маятникових коливань CH₂-груп (730 cm^{-1}) та валентних коливань CH- і CH₂-груп. Цей механізм пояснює причину змін форми полісахаридного ланцюга мальтодекстрину. Наслідком вказаних змін є відмінності в ступені гідратації крохмалю та мальтодекстрину, що, у свою чергу, пояснює значні відмінності у здатності до драглетворення цих полісахаридів.

Висновок. Раман-спектри полісахаридів крохмалю є досить інформативними і дають змогу вивчати будову та структурні перетворення макромолекул нативного і модифікованих крохмалів, а також оцінювати вплив технологічних умов на властивості крохмалю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Степаненко В.Н. Химия и биохимия углеводов. — М.: Высшая шк., 1978. — С. 93-99.
2. Brand D.A., Goebel K.D. *Macromolecules*, 1972. — 5. — 536 p.
3. Krisman C.R. and Cura J.A. *Corn Starch (α1,4-α1,6) Glucopolysaccharides. Correlation between Amylose: Amylopectin Ratios and Physical Properties of the Grains // Starch/Stärke.* — 1991. — 43. — P. 291-294.
4. Cael J.J., Koenig J.L. and Blackwell J. *Infrared and Raman spectroscopy of carbohydrates // Carbohydr. Res.* — 1973. — 29. — P. 123-134.
5. Кизель В.А. *Практическая молекулярная спектроскопия.* — М.: Публикация Московского физико-технологического института, 1998. — 255 с.

Надійшла до редколегії 10.04.02 р.

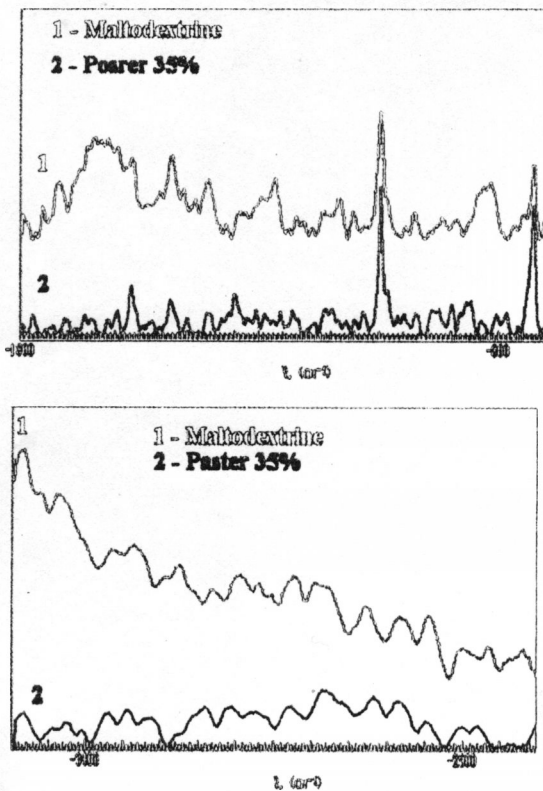


Рис. 2. Раман-спектри мальтодекстрину і клейстеризованого кукурудзяного крохмалю