

О.Ю. МЕЛЬНИК, аспірант

В.М. КОВБАСА, доктор технічних наук

В.В. ФОМЕНКО, кандидат технічних наук

Національний університет харчових технологій

ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОСТІ НАТИВНИХ І МОДИФІКОВАНИХ КРОХМАЛІВ КАРТОПЛІ ТА КУКУРУДЗИ

Наведено результати досліджень кристалічності молекул модифікованих крохмалів методом опромінення крохмальних зразків рентгенівськими променями. Показано, що після застосування різних модифікацій нативних крохмалів картоплі і кукурудзи їхня кристалічність змінилася.

Приведены результаты исследований кристалличности молекул модифицированных крахмалов путем облучения крахмальных образцов рентгеновскими лучами. Показано, что после применения разных модификаций нативных крахмалов картофеля и кукурузы их кристалличность изменилась.

Орієнтація розгалужених полісахаридних ланцюгів у радіальному напрямку під час росту крохмального зерна сприяє утворенню ділянок, що мають упорядковану структуру, властиву кристаллам. Характер цих кристалів значно впливає на властивості крохмального полімеру і залежить від багатьох факторів: природи полімеру, співвідношення амілози і амілопектину, їхньої відносної молекулярної маси, ступеня розгалуження, довжини і конформації зовнішніх гілок, а також від форми і розміру кристалічних зон у внутрішній молекулярній ґратці. Висновок про те, є кристалічна фаза чи її немає, можна зробити тільки на основі спеціальних методів дослідження — рентгенівського і електроннографічного структурного аналізу [3, 4].

Рентгенографією крохмалю протягом довгих років займався І. Катц [2]. Йому вдалося розробити емпіричну класифікацію крохмалів різного походження за типами спектрів дифракції рентгенівських променів.

Слід зазначити, що до недавнього часу твердження про кристалічність крохмалю було лише гіпотезою. Лише з появою нових приладів і методик вдалося кількісно оцінити частку упорядкованої фази в структурі зерен крохмалю.

Структурна упорядкованість зерен крохмалю досягається переважно завдяки водневим зв'язкам, що виникають або безпосередньо між гідроксилами сусідніх ланцюгів, або за допомогою молекул води [1, 2]. Із збільшенням масової частки вологи крохмалю ступінь упорядкованості крохмальних зерен підвищується при одночасному зростанні кількості водневих зв'язків [2], а особливості синтезу крохмалю сприяють утворенню неоднорідної за міцністю структури крохмального зерна [2].

Механічно-хімічна стійкість крохмального зерна є результатом переплітання розгалужень молекул

полісахаридів, а також наявності водневих зв'язків між ними. Все це зумовлює тангенціальне ущільнення шарів крохмалю, що, у свою чергу, сприяє підсиленню радіальної асоціації між шарами внаслідок розподілення напружень по всіх поліглюкозидних ланцюгах, що поєднують сусідні прошарки [2].

Слабкі місця структури крохмалю при різних впливах на його зерно (гідроліз, γ -опромінення) можна визначити мікроскопією. Встановлено, що за допомогою механічного, фізико-хімічного та біологічного впливів на зерна крохмалю можна змінити їхню структуру в будь-якому напрямку.

Оскільки утворення кристалів у структурі крохмалю впливає на засвоюваність продукту людським організмом, ми досліджували кристалічність молекул модифікованих крохмалів рентгенографічним методом, тобто опроміненням крохмальних зразків рентгенівським промінням.

Рентгенограми, зняті під час опромінення зразків модифікованих крохмалів, показали, що після застосування різних модифікацій нативних крохмалів картоплі та кукурудзи їхня кристалічність змінилася.

На отриманих дифрактограмах можна простежити чіткі рефлекси на фоні аморфного гало, що є характерним для більшості полімерів, оскільки частина речовини у них перебуває в неупорядкованому стані, а частина молекул і атомів утворює ділянки впорядкованої структури.

Для кукурудзяного крохмалю дифракційні максимуми спостерігалися при кутах дифракції 55, 65, 85 град, форма та інтенсивність цих рефлексів різна, що пояснюється змінами, які відбулися в крохмальній сировині під час модифікації.

Аналіз характеру дифрактограм кукурудзяного крохмалю свідчить, що в структурі ацетилюваного дикрохмаладипату воскоподібної кукурудзи (Farinex VA) порівняно з нативним кукурудзяним

крохмалем (рис. 1, 2) зменшуються міжплощинні відстані (d/n , де d — відстань між площинами кристала; n — кількість площин кристала), що свідчить про зменшення параметрів елементарної комірки кристалічної структури. Це зменшення можна трак-

тувати як зменшення складових елементарної комірки, тобто молекул крохмалю, внаслідок їх деструкції або внаслідок замінення одних функціональних груп у молекулі на інші. Про це свідчить також і зміння характеру структури (змінюється відносна інтенсивність I/I_0 ліній рентгенограми з подібними міжплощинними відстанями d/n). При цьому відносні ступені кристалічності в обох зразках істотно не відрізняються і становлять близько 30 %, що свідчить про однаковий характер блоків мозаїки обох структур і зайвий раз підкреслює характер внутрішнього зміння молекул.

Характер зміння кукурудзяного крохмалю, що пройшов оброблення кислотою (рис. 3), навпаки, свідчить про збільшення розмірів елементарної комірки кристалічної структури, тобто збільшен-

ня розміру елементарної комірки структури, тобто розміру молекул, при одночасному зменшенні розмірів блоків мозаїки.

Для картопляного крохмалю дифракційні максимуми спостерігаються при кутах дифракції 90, 85, 45 град. Форма та інтенсивність цих рефлексів, а також міжплощинні відстані відмінні між собою, що можна пояснити змінням структури крохмалю, яке відбулося під час модифікації.

Аналіз дифрактограм картопляного крохмалю свідчить про те, що оброблення нативного крохмалю, завдяки якому утворюються ацетильований дикрохмалфосфат і окиснений картопляний крохмаль ОПВ-1 (рис. 4, 5, 6), сприяє збільшенню міжплощинних відстаней, тобто збільшенню розмірів елементарної комірки. Причому це збільшення майже однакове для обох способів оброблення. Це може означати збільшення розміру молекул порівняно з нативним крохмалем. Паралельно дещо змінюється і характер кристалічної структури, про що свідчить поява дифракційних максимумів ($d/n = 4,00$ та $3,97$ відповідно для зразків, оброблених ацетильованим дикрохмалфосфатом картоплі та ОПВ-1), які не проявляються у структурі нативного картопляного крохмалю. При цьому відносний ступінь кристалічності практично не змінюється, становлячи для нативного картопляного крохмалю 24 %, для ацетильованого дикрохмалфосфату — 20 і для ОПВ-1 — 18 %.

Дослідження ступеня кристалічності екструдованих крохмалів картоплі й кукурудзи можна спостерігати на дифрактограмах, показаних на рис. 7, 8.

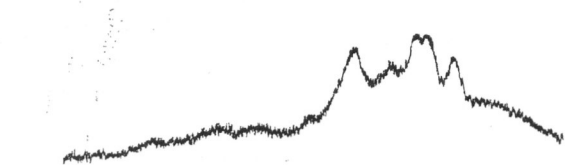


Рис. 1. Дифрактограма кукурудзяного нативного крохмалю

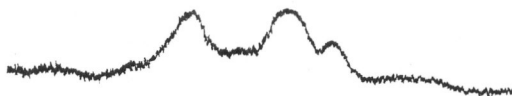


Рис. 2. Дифрактограма ацетильованого дикрохмаладипату воскоподібної кукурудзи

Характер зміння кукурудзяного крохмалю, що пройшов оброблення кислотою (рис. 3), навпаки, свідчить про збільшення розмірів елементарної комірки кристалічної структури, тобто збільшен-

ня розміру молекул у складі елементарної комірки, яке можна трактувати як "набухання" молекул крохмалю. Аналіз відносних інтенсивностей свідчить, що характер структури при цьому не змінюється. Незначно змінюється відносний ступінь кристалічності (до 25 %) при обробленні окисненого крохмалю кукурудзи ОПВ-2.

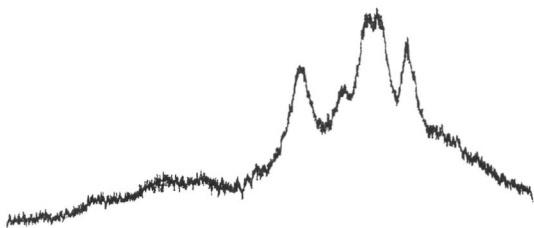


Рис. 3. Дифрактограма кукурудзяного крохмалю кислотної модифікації ОПВ-2

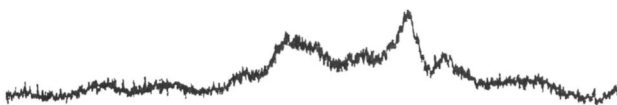


Рис. 4. Дифрактограма картопляного нативного крохмалю

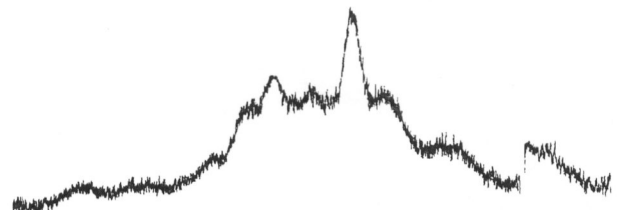


Рис. 5. Дифрактограма ацетильованого дикрохмалфосфату картоплі

При цьому також можна зазначити, що екструдовання кукурудзяного крохмалю зумовлює істотніше, ніж оброблення соляною кислотою, збільшен-

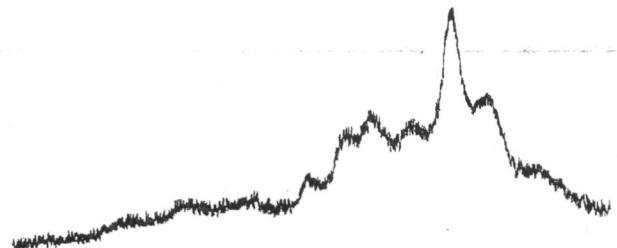


Рис. 6. Дифрактограма картопляного крохмалю кислотної модифікації ОПВ-1

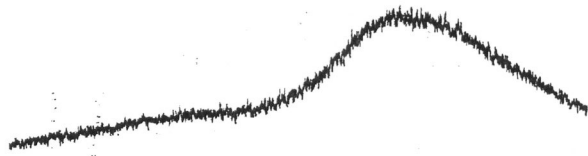


Рис. 7. Дифрактограма екструдованого картопляного крохмалю

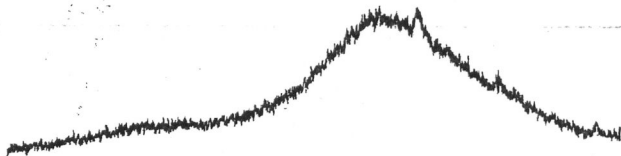


Рис. 8. Дифрактограма екструдованого кукурудзяного крохмалю

Рентгенограми, зняті при опроміненні зразків екструдованих крохмалів картоплі і кукурудзи, показали, що після застосування процесу екструдкування нативних крохмалів їхня кристалічність значно змінилася. На дифрактограмах можемо спостерігати утворення кривих без піків, що свідчить про зникнення кристалів і утворення аморфної структури екструдованих крохмалів, тобто внаслідок екструдкування збільшується розмір елементарної комірки структури при одночасному зменшенні розмірів блоків мозаїки. Порівнюючи картопляний і кукурудзяний крохмалі, слід зазначити, що на дифрактограмах екструдованого кукурудзяного крохмалю ще

залишаються незначні піки (ступінь кристалічності становить 4 %). Таку відмінність можна пояснити різницею у структурі вихідних продуктів. Тобто картопляний крохмаль має молекули, більші за розміром, які під час екструдкування більше руйнуються, ніж молекули кукурудзяного крохмалю, менші за розміром і щільніше упаковані.

Висновок. Після модифікації крохмалів різних видів відносний ступінь кристалічності в загальному дещо зменшується порівняно з нативними крохмалями відповідних видів, що можна пояснити розривом зв'язків, зменшенням блоків мозаїки молекул крохмалю та утворенням аморфної структури для екструдованого крохмалю, що сприяє кращій атакованості крохмалю ферментами, а також легшому засвоєнню крохмальних продуктів людським організмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Зубенко В.В.* Экспериментальные методы рентгеноструктурного анализа: Учеб. пособие. — М.: Издательство МГУ, 1992. — 150 с.
2. *Керр В.Р.* Химия и технология крахмала. — М.: Пищепромиздат, 1956. — 579 с.
3. *Кавич Й.В., Стець В.І., Гело П.В.* Рентгеноспектральний аналіз: Навч. посіб. — К., 1997. — 154 с.
4. *Сучасні методи дослідження структури матеріалів / А.П. Шпак, В.Л. Карбівський, Ю.А. Куницький, О.М. Пошешеможний.* — К.: Академперіодика, 2001. — 104 с.