

В.В.Манк, О.П.Мельник

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ КРОХМАЛІВ

Дослідження молекулярної та колоїдно-хімічної структури водних розчинів крохмалів представляють інтерес як з точки зору розвитку фізичної хімії розчинів, так і з позицій їх практичної значимості. Крохмалі широко використовуються в різних галузях промисловості як загущувачі і гелеутворювачі, як джерела цукрів при засвоюванні харчових продуктів, а також для отримання спирту та інших продуктів бродильного виробництва [1].

Крохмаль є неоднорідною речовиною як за хімічним, так і за фазовим складом. Основними його складовими є два полісахариди – амілоза і амілопектин. Співвідношення амілози і амілопектину становить 1:3–3,5. Крім цього, до складу природних крохмалів входить незначна кількість жирів та протеїнів (близько 1%) [1].

Амілоза та амілопектин складаються із залишків глюкози ($C_6H_{10}O_5$), але мають різну хімічну будову. Молекула амілози вміщує кілька паралельних нерозгалужених спіралеподібних ланцюгів, у яких глюкозні залишки сполучені між собою α -1,4 глюкозидними зв'язками. Один складовий блок спіралі містить 6–8 залишків глюкози. В основі молекулярної будови амілопектину лежать короткі ланцюги із 12–23 залишків глюкози, які в точках розгалуження сполучені між собою α -1,6 глюкозидними зв'язками. У цій молекулі чергуються області впорядкованої структури, що визначають його кристалічність, та області, де зосереджені

розгалуження (аморфні області). Короткі ланцюги в молекулі амілопектину утворюють подвійні спіралі, з яких формуються кристалічні ламелі. Подвійні спіралі зв'язані між собою за допомогою водневих зв'язків, що розташовані між глюкозидними залишками та молекулами води, навколо яких утворюються такі агрегати. Структура і стан молекул крохмалю сильно залежать від вмісту води і температури [2, 3].

Для вивчення механізму золь–гель переходів у дисперсних системах використовують різні методи досліджень: рентгенівські, диференціальної скануючої калориметрії, електропровідності, а також реологічні вимірювання. У даній роботі для оцінки механізму гелеутворення визначали електропровідності 10 % розчинів кукурудзяного і картопляного крохмалів у діапазоні температур 20-80⁰С в ізотермічному та неізотермічному режимах. Внаслідок гелеутворення сильно збільшується в'язкість розчинів, а тому повинна змінюватися і електропровідність. Отже, виміри електропровідності водних розчинів крохмалів можна використати для поглибленого розуміння природи золь-гель переходів у дисперсних системах.

Методика експерименту. Для проведення експерименту використовували нативні картопляний і кукурудзяний крохмалі вологістю 14 і 13,5% та вмістом амілози 36 і 28%, відповідно. Для приготування 10% суспензії крохмалів використовували дистильовану воду з електропровідністю менше 1 мСм.

В ізотермічному режимі зразки водних дисперсій крохмалів нагрівали до встановленої температури і витримували в термостаті 30 хв, після чого проводили вимірювання електропровідності за температури 20⁰С.

В неізотермічному режимі зразки нагрівали зі швидкістю $8^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ і при певних температурах проводили вимірювання електропровідності. Всі виміри електропровідності проводили кондуктометром DIST 4 (Hanna instruments).

Результати експерименту. У розчинах крохмалів основними носіями струму є слабодисоційовані OH^- групи, що відщеплюють малу кількість протонів при формуванні подвійного електричного шару навколо глікозидної полімерної сітки. У такій моделі поліаніони не приймають участь у перенесенні струму, оскільки вони фіксовані у просторі. Проте навіть у простих розчинах слабких електролітів (наприклад, у випадку простих жирних кислот) числа переносу струму аніонів на порядок менше, ніж катіонів. Тому вплив поліаніонів на електропровідність крохмалів під дією різних факторів можна не враховувати.

Виміри питомої електропровідності водних розчинів крохмалів від температури у неізотермічному режимі показали, що з підвищенням температури електропровідність майже лінійно збільшується за рахунок зменшення в'язкості розчинів, що викликає зростання рухливості йонів H^+ . Причому для картопляного крохмалю це зростання є більш інтенсивним, ніж для кукурудзяного.

Оскільки температурна залежність в'язкості розчинів, в яких частинки не змінюють своєї цілісності, задовільно описується законом Арреніуса, можна використати цей закон і для оцінки енергії активації E рухливості йонів H^+ :

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (1)$$

де κ_0 і κ – початкова та поточна питома електропровідність розчинів,

R – універсальна газова стала, T – абсолютна температура.

Як видно з рис.1, експериментальні результати в координатах $\ln \kappa = f(1/T)$ добре описуються лінійною залежністю, що підтверджує запропонований механізм активації рухів йонів H^+ у розчинах. Із нахилу цих прямих розраховані енергії активації, що становлять 18,2 кДж/моль і 15,4 кДж/моль для 10% суспензії картопляного і кукурудзяного крохмалів, відповідно. Отримані значення енергії активації дещо занижені у порівнянні з оцінками, приведеними в роботах [4,5] на основі вимірів електропровідності та ЯМР, де енергія активації становить 51 ± 25 Кдж/моль. Таку розбіжність результатів можна пояснити тим, що у даному експерименті з поступовим підвищенням температури втрачається цілісність розчинених молекул полісахаридів внаслідок проявлення ефектів золь-гель переходу. Оскільки зміна температури у представлених дослідах відбувається досить швидко, структурні перетворення в молекулах тільки починають розвиватися, не досягаючи умов рівноваги. Незначне збільшення в'язкості внаслідок гелеутворення поряд з її зменшенням в результаті теплових рухів молекул та йонів буде приводити до заниження експериментальних значень енергії активації.

Друга серія експериментів базується на попередньому витримуванні 10% суспензій крохмалів при температурах 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80⁰С на протязі 30 хв і вимірах електропровідності цих зразків при кімнатній температурі (20⁰С). За цей час у дисперсіях крохмалів встановлюється термічна рівновага. У даному випадку зміна величини електропровідності зразків крохмалів визначається структурними перетвореннями, внаслідок чого втрачається цілісність дисперсних частинок.

Залежність питомої електропровідності від температури в ізотермічному режимі наведена на рис.2. Видно, що в діапазоні температур 20–40⁰С зміна

електропровідності незначна, а від 40–70⁰С спостерігається підвищення питомої електропровідності, потім її зростання сповільнюється. Отже, в діапазоні температур 40–70⁰С спостерігається зміна характеру міжмолекулярних взаємодій, що викликана золь-гель переходом. Як показали рентгенівські дослідження [6], у цьому температурному інтервалі втрачається кристалічність амілопектину, що зумовлено руйнуванням частково впорядкованих кристалічних ламелей. При цьому відбувається перехід подвійних спіралей молекули крохмалю з упорядкованої до розгалуженої структури. Після такого процесу руйнування структури внутрішня зона спіралей, яка була недоступна до контакту з дисперсійним середовищем, розкривається і всі гідроксильні групи молекули крохмалю дисоціюють у розчині. За рахунок такого фазового перетворення збільшується кількість дисоційованих йонів Н⁺, а отже, і електропровідність розчинів.

Для описання процесу гелеутворення в роботі [4] запропоновано ввести безрозмірну величину фазового перетворення α :

$$\alpha = \frac{t^0 - t^\tau}{t^0 - t^k}, \quad (2)$$

де t^0 , t^k – початкова та кінцева температура процесу, t^τ – зміна температури зразків з часом.

У даному випадку енергія активації фазового перетворення в ізотермічному режимі згідно з модифікованим рівнянням Арреніуса, яке базується на припущенні, що процес гелеутворення – це реакція першого порядку [4], описується виразом:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)\right] = \frac{E \cdot \Theta}{RT_s^2}, \quad (3)$$

де T_s – температура, за умови що $(1 - \alpha) = 1/e$, α – ступінь перетворення, $\alpha = 0,632$ і $\Theta = T - T_s$.

За нахилом кута прямої в координатах $\ln[\ln(1/1 - \alpha)] - \Theta$ визначено енергію активації процесу гелеутворення для картопляного і кукурудзяного крохмалю, що становить 41,8 кДж/моль та 37,5 кДж/моль, відповідно. Ці значення енергії активації знаходяться у діапазоні енергії утворення водневих зв'язків. Отже, процес гелеутворення супроводжується утворенням нових водневих зв'язків між ланцюгами крохмалю та молекулами води.

Більше значення енергії активації картопляного крохмалю у порівнянні з кукурудзяним можна пояснити різним складом цих крохмалів. У картопляному – більше амілози, яка знаходиться в аморфному розгалуженому стані і спричинює більш стійку мережу водневих зв'язків.

Проведені дослідження поведінки електропровідності крохмальних розчинів за різних температур їх оброблення підтверджують сучасні погляди на частково впорядковану структуру цих речовин та механізм гелеутворення, що полягає у руйнуванні впорядкованих у подвійні спіралі ланцюгів полісахариду та утворенні розгалуженої структури глюкозидних ланцюгів. Експерименти показали, що таке руйнування може бути пов'язане зі структуруючою дією молекул води на стійкість подвійних спіралей. При збільшенні температури відбувається порушення сітки водневих зв'язків, яке досягає максимуму при 60–70⁰ С.

Література

1. Технология крахмала и крахмалопродуктов/ Под ред. Н.Н.Трегубова. – М.:Лёг. и пищ. пром-сть, 1982. – 471 с.
2. Starch in food. Structure, function and applications /A. – C.Eliasson. – Woodhead Publishing Limited, 2004. – 233 p.
3. Starch gelatinization. <http://food.oregonstate.edu/starch/lecture.html>.
4. Karapantsios T.D., Sakonidou E.P., Raphaelides S.N. Water dispersion kinetics during starch gelatinization // Carbohydrate Polymers. – 2002. – 49. – P.479-490.
5. Mendes Da Silva C.E., Ciacco C.F., Barberis G.E., Solano M.R., Rettori C. Starch gelatinization measured by pulsed nuclear magnetic resonance // Cereal Chemistry. – 1996. – 73, No3. – P. 297-301.
6. Wajira S. Ratnayake, David S. Jackson. A new insight into the gelatinization process of native starches // Carbohydrate Polymers. – 2007. – 67. – P. 511–529.
7. Фізична хімія / Підручник за ред. В.В. Манка – К.:Інкос, 2007. – 196 с.
8. Физическая химия / Учебник под ред. А.Г.Стромберга – М.:Высш.шк., 1988. – 496 с.

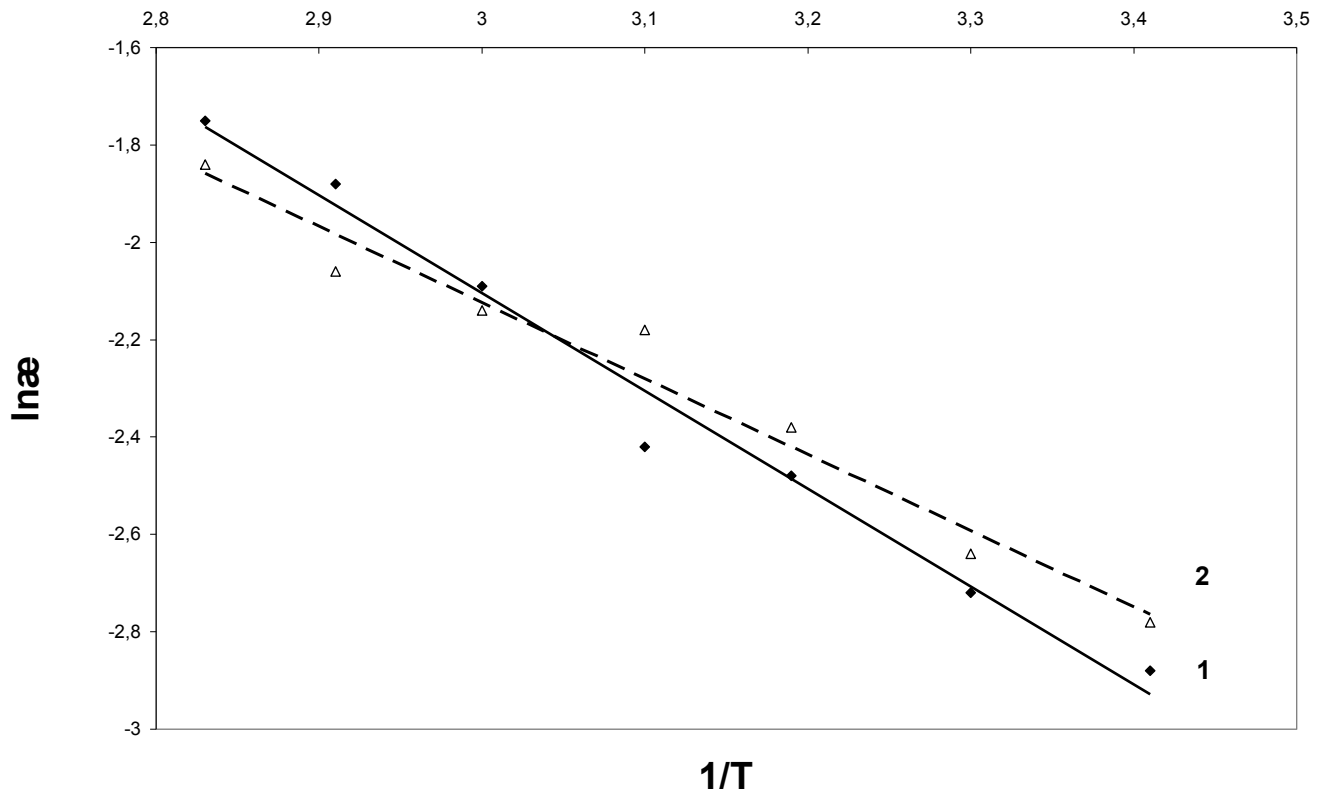


Рис.1 Залежність між $\ln \epsilon$ і $1/T$ в суспензії картопляного(1) і кукурудзяного (2) крохмалів у динамічному режимі.

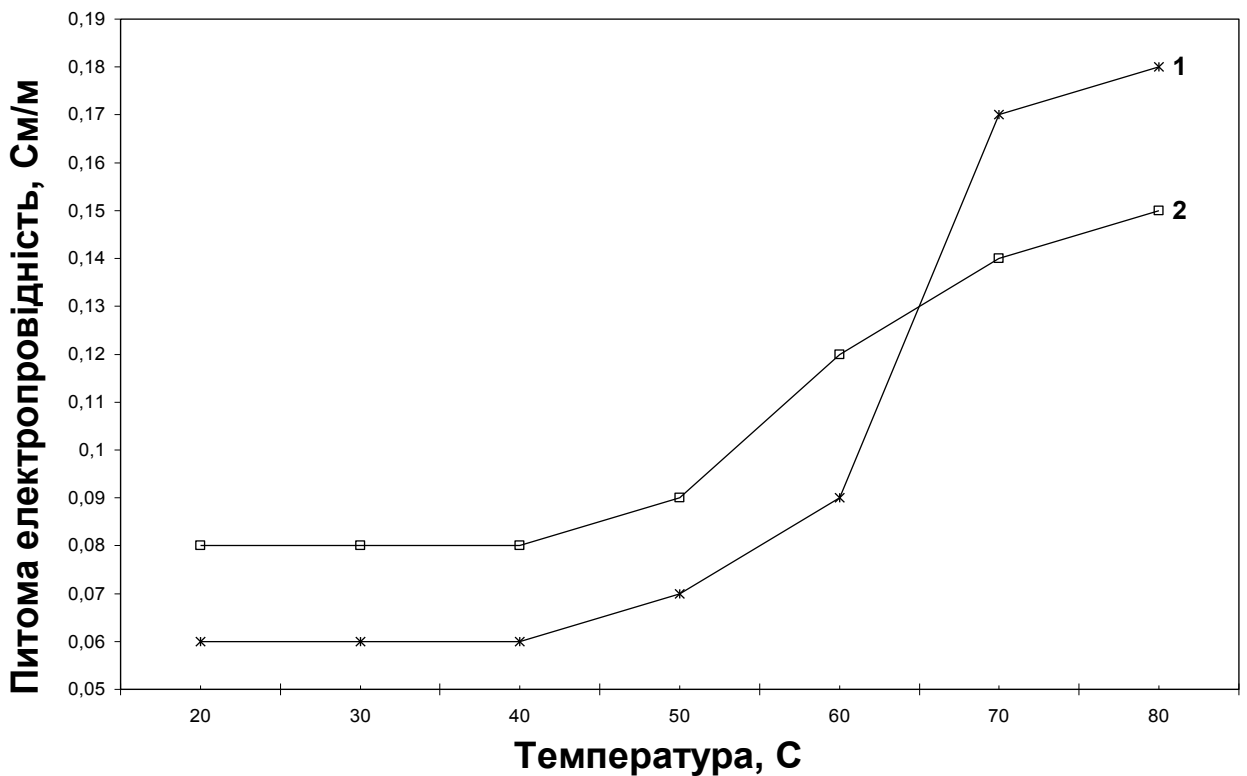


Рис.2 Залежність питомої електропровідності від температури попередньої обробки суспензій крохмалів: картопляного (1) і кукурудзяного (2) в ізотермічному режимі (20°C).