

**ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЕРЕХОДІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ  
КРОХМАЛІВ**<sup>1</sup>Інститут біологічної хімії ім.Ф.Д.Овчаренка НАН України, м. Київ.<sup>2</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ.

*В статті розглянуто процеси конформаційних переходів та молекулярних перетворень при підвищених температурах в суспензії кукурудзяного крохмалю. На основі вивчення реологічних та рентгенівських характеристик суспензій в широкому інтервалі температур зроблені висновки, що в цих процесах вирішальну роль в організації структур відіграють особливості будови молекул води та характер водневих зв'язків.*

Одним з важливих питань колоїдної хімії є розуміння природи переходів колоїдних розчинів із стану золю в гель. У залежності від співвідношення складів дисперсної фази і дисперсійного середовища та характеру взаємодії між частинками дисперсної фази та середовища ці переходи поділяють на концентраційні та температурні.

Більш прості для розуміння концентраційні золь-гель переходи описуються закономірностями зміни структурно-механічних характеристик колоїдних розчинів при збільшенні концентрації дисперсної фази. Тому, згідно з законом Ейнштейна, при незначних концентраціях в'язкість розчинів збільшується пропорційно об'ємної частки дисперсної фази  $\varphi$ :

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi) \quad (1)$$

де  $\eta, \eta_0$  – в'язкість дисперсної системи та дисперсійного середовища,  $\alpha$  – коефіцієнт, який залежить від форми частинки, за умови, що при цьому не відбуваються деформації її форми та структури, тобто зберігається їх цілісність, а концентрація не перевищує 6% для кульових часток, для яких  $\alpha = 2,5$ . Для анізотричних часток відхилення від рівняння (1) спостерігається вже при концентраціях 0,1%.

Поведінка більш концентрованих дисперсій кульових часток описується емпіричним рівнянням другого порядку:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi + 14,7\varphi^2) \quad (2)$$

З підвищенням наповнення системи (із зростанням  $\varphi$ ) вона переходить в структуровану рідину, а потім в структуроване твердоподібне тіло (утворюється коагуляційна структура).

Міцність зв'язків в коагуляційній структурі між частинками дисперсної фази буде залежати від товщини прошарку дисперсійного середовища між цими частинками. Чим більша наповнюваність, тим міцніші зв'язки і структура.

Температурним золь–гель переходам, що є характерними, в основному, для розчинів біоколоїдів, присвячена незначна кількість робіт. У даному випадку припускається, що перехід золю в гель відбувається внаслідок конформаційних переходів та складних молекулярних перетворень, що мають місце при підвищених температурах. Для підтвердження цих припущень використовуються такі методи досліджень, як диференціальна скануюча калориметрія, реологія, рентгенофазовий аналіз, спектрометричні методи.

Для більш глибокого розуміння температурних золь–гель переходів у даній роботі проведені дослідження концентраційної та температурної поведінки розчинів крохмалів методами реології та рентгенофазового аналізу.

Вибір розчинів крохмалю зумовлений давно відомою їх здатністю значно збільшувати в'язкість при температурах вище 50–60<sup>0</sup>С. Це явище дістало в літературі [1,2] назву - клейстеризація, проте вона, не розкриває суті самого явища. Тому в зарубіжній літературі, у якій в останній час приділяється дуже велика увага вивченню особливостей поведінки розчинів крохмалів різного ботанічного походження [3,4], цей технічний термін не зустрічається.

Численними дослідженнями зараз доведено, що молекули крохмалю складаються з двох полісахаридів: амілози і амілопектину, причому їх співвідношення змінюється в широких межах для крохмалів різного рослинного походження. Обидва полісахариди утворюються із залишків глюкози (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), але мають різну хімічну будову та структуру.

У структурній організації молекули крохмалю чергуються аморфні і кристалічні кільця росту (блоки) [1,2]. У кристалічних блоках сильно розгалужені макромолекули амілопектину утворюють аморфні і кристалічні ламелі. Останні – це області з частково упорядкованим розташуванням подвійних спіралей амілопектину, а аморфні ламелі утворюють ділянки, в яких знаходяться розгалуження амілопектинових ланцюгів та молекули амілози. Отже, структура крохмалів являє собою частково упорядковану природну систему, в якій макромолекули амілопектину та амілози зв'язуються між собою вандерваальсовими силами та водневими зв'язками у процесі виникнення та розвинення структури крохмалів, тобто утворюють нероздільну при кімнатних температурах молекулярну суміш.

При підвищенні температури розчинів крохмалів відбувається руйнування їх кристалічної структури, внаслідок чого суттєво збільшується кількість міжмолекулярних водневих зв'язків, що супроводжується підвищенням в'язкості розчинів. Причому така поведінка, що дістала назву желатинізації, спостерігається у певному діапазоні температур, характерному для кожного виду крохмалю (50-70<sup>0</sup>С). За рахунок збільшення швидкості руху молекул амілози і амілопектину має місце самовільний та незворотній процес розділення цих молекул на окремі фази. У літературі стверджується [3], що у данному випадку амілоза видаляється з крохмалю.

При подальшому збільшенні температури, коли процес желатинізації крохмалю закінчився, в'язкість розчинів знову починає зменшуватися за рахунок підсилення теплового руху молекул. Це сприяє утворенню нових хіральных міжмолекулярних зв'язків, що є характерними для молекул полісахаридів, а отже, і нових молекулярних структур. Це явище дістало назву ретроградації. Підтвердженням явища ретроградації є поява нових рефлексів на рентгенограмах розчинів крохмалів, прогрітих при температурах вище  $100^{\circ}\text{C}$  та витриманих певний час [5].

Для більш повного розкриття закономірностей, що відображають процеси структурних перетворень у розчинах крохмалів при підвищених температурах, в роботі проведено комплексне дослідження реологічних характеристик та рентгенофазових спектрів суспензій кукурудзяного крохмалю з вмістом амілози 28% в діапазоні температур  $20-90^{\circ}\text{C}$ .

Методика експерименту. Суспензії кукурудзяного крохмалю різної концентрації 3-15% мас. готували на дистильованій воді і витримували їх в термостаті 30 хв за температури 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80,  $90^{\circ}\text{C}$ . Після цього зразки залишалися при кімнатній температурі на протязі доби. Реологічна поведінка підготовлених зразків суспензій крохмалю, нагрітих за різної температури, вивчалася на приладі «Reotest-2» за кімнатної температури. Для рентгенофазового аналізу на дифрактометрі «Дрон-2» зразки висушувалися до досягнення рівноваги при кімнатній температурі та подрібнювалися.

Результати і їх обговорення. Аналіз залежностей швидкості деформації суспензії різної концентрації крохмалю від напруги зсуву (рис.1) вказує на те, що реологічна поведінка цих розчинів описується законами течії ньютонівських або структурованих систем, в яких проявляються ознаки течії незруйнованої та зруйнованої структури в'язкопластичного розчину. Зі збільшенням концентрації розчинів їх пластичність проявляється все сильніше.

Залежність в'язкості та умовної динамічної межі течії від концентрації (рис.2), що визначається як миттєва напруга зсуву зруйнованої структури ( $P_{к2}$  на рис.1), є також нелінійними. Можна припустити, що при концентрації крохмалю вище 5% в суспензії починається утворення структурованих агрегатів.

Суттєві зміни у крохмальних суспензіях спостерігаються при підвищенні їх температури (рис.3). Зміни в'язкості з температурою зумовлені збільшенням енергії, яку необхідно набутися макромолекулам крохмалю при підвищенні температури для подолання потенціального бар'єру і перескоку в нове положення. В'язкості незруйнованої та зруйнованої структури симбатно збільшуються на порядок, причому різке підвищення в'язкості відбувається у вузькому інтервалі температур  $50-70^{\circ}\text{C}$ . Подальше підвищення температури призводить до того, що сили взаємодії між дисперсними частинками послаблюються і в'язкість помітно зменшується (рис.4,5).

Паралельно з цими вимірюваннями зразки суспензій крохмалів були досліджені методом рентгенофазового аналізу, результати яких наведені на рис.6. Видно, що на дифрактограмі вихідного зразка крохмалю на фоні широкого розмитого рефлекса спостерігаються вузькі смуги, які відображають існування кристалічної структури у досліджуваній речовині. Згідно сучасним уявленням [3,8], присутність широкого рефлекса та вузьких ліній на дифрактограмах свідчить про те, що для речовини характерна частково упорядкована структура, тобто упорядкованість структури спостерігається у напрямку тільки однієї або двох осей в декартовій системі координат, тоді як в інших напрямках впорядкованість не існує. Такі впорядковані структури зустрічаються у випадку природних речовин, макромолекули яких здатні повертати площину поляризації променів світла та утворювати подвійні спіралі. Можна припустити, що існування та стабільність таких структур зумовлена структуруючою дією молекул води, які знаходяться у середині подвійних спіралей і утворюють внутрішньомолекулярні водневі зв'язки з молекулами полісахаридів.

Із аналізу кривих рис.1,3 видно, що суспензії крохмалів є аномально-в'язкими рідинами і до них можна застосувати рівняння Оствальда –де –Віля [9]:

$$\tau = \frac{1}{\xi} \gamma^N, \quad (3)$$

де  $\gamma$  - швидкість зсуву,  $\text{с}^{-1}$ ,  $\xi$  - параметр тиксотропності,  $\tau$  - напруга зсуву, Па,  $n$  - індекс течії (відхилення від ньютонівської течії).

Для визначення індексу течії (структурування) розчинів проведена обробка залежностей напруги зсуву від швидкості зсуву (рис.7). З підвищенням концентрації суспензії крохмалю індекс течії збільшується. Це може бути пов'язано зі збільшенням розмірів асоціатів макромолекул крохмалів. Також індекси течії змінюються при збільшенні температури. Це пояснюється тим, що водневі зв'язки в молекулі крохмалю послаблюються і практично руйнуються вище  $60^{\circ}\text{C}$ , а також відбувається руйнування гідратних оболонок навколо гідроксильних груп.

Подальше підвищення температури призводить до переходу молекул крохмалю в частково упорядкований стан з утворенням нових водневих зв'язків (рис.8), тобто до процесу ретроградації.

**Висновок.** Макромолекули крохмалю, що знаходяться у водному розчині, зазнають оборотний конформаційний перехід клубок–спіраль у певному інтервалі температур. Завдяки внутрішньомолекулярним водневим зв'язкам у молекулі крохмалю енергетично вигідною є конформація спіралі, що забезпечує зближення взаємодіючих ланцюгів. Проте завдяки гнучкості макромолекули ентропійно вигідним є стан клубка. Зі зміною температури змінюється співвідношення вільних енергій спіралевидного і статично хаотичного станів.

Тому, в певному інтервалі температур макромолекули крохмалю знаходяться в конформації клубка, а потім– в спіралізованому стані, який надає жорсткості макромолекулі.

Не останню роль у цих процесах відіграє вода, яка впливає на конформаційний перехід макромолекул крохмалю і слугує резервуаром вільної енергії. Здатність води утворювати тривимірні водневі зв'язки призводить до виникнення впорядкованих структур навколо макромолекул, а також у структурі самої води. Серед низки аномальних характеристик поведінки води її ізотермічна стисливість досягає максимальної величини якраз при температурі 60<sup>0</sup>С [10], що також пояснюється руйнуванням міжмолекулярних водневих зв'язків.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Под ред. Н.Н.Трегубова. – М.:Лёг. и пищ. пром-сть, 1982. – 471 с.
2. Крахмал и крахмалопродукты / Н.Г Гулюк, А.И.Жушман, Т.А. Ладур, Е.А. Штыркова. – М.: Агропромиздат,1985. – 238 с.
3. Starch in food. Structure, function and applications / A.–C.Eliasson. Woodhead Publishing Limited, 2004. – 233 p.
4. Masakuni Tako , Yukihiko Tamaki , Teruko Konishi , Kiyoshi Shibamura , Isao Hanashiro , Yasuhito Takeda. Gelatinization and retrogradation characteristics of wheat (Rosella) starch // Food Research International. – 2008. – 41. – P.797–802.
5. Hongsheng Liu, Long Yu, Ling Chen, Lin Li. Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures // Carbohydrate Polymers. – 2007. – 69. – P.756–762.
6. Ihwa Tan, Torley P.J., Halley P.J. Combined rheological and optical investigation of maize, barley and wheat starch gelatinization // Carbohydrate Polymers. – 2008. – 72. – P.272–286
7. Thomas A. Waigh, Michael J. Gidley, Bernard U. Komanshek ,Athene M. Donald. The phase transformations in starch during gelatinisation: a liquid crystalline approach // Carbohydrate Research. – 2000. – 328. – P.65–176.
8. Wajira S. Ratnayake, David S. Jackson (2007). A new insight into the gelatinization process of native starches // Carbohydrate Polymers. – 2007. – 67. – P.511–529.
9. Мачихин Ю.А., Мачихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 216 с.
10. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – К.:Наукова думка,1991. – 668 с.

Надішла до редакції 22.12.2009

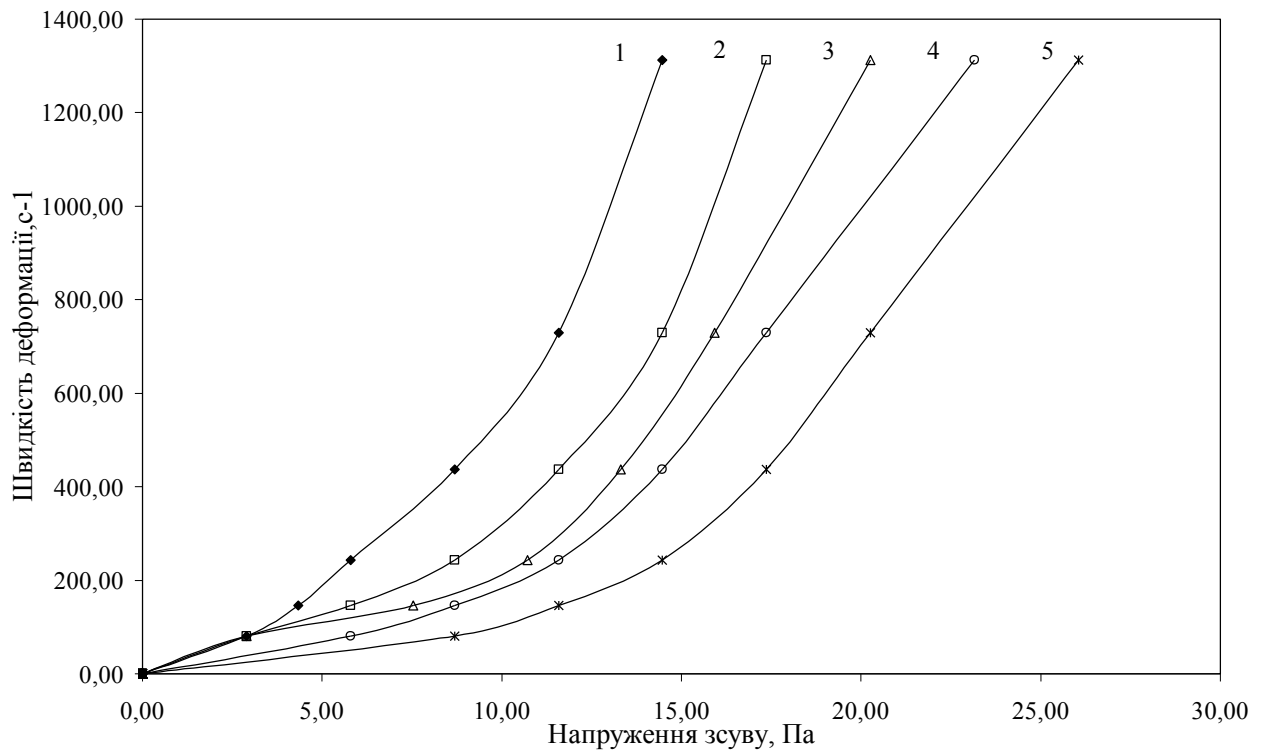


Рис.1 Криві течії для суспензій кукурудзяного крохмалю за концентрації 3 (1), 5 (2), 7 (3), 10 (4), 15% (5) та за температури 25<sup>0</sup>С.

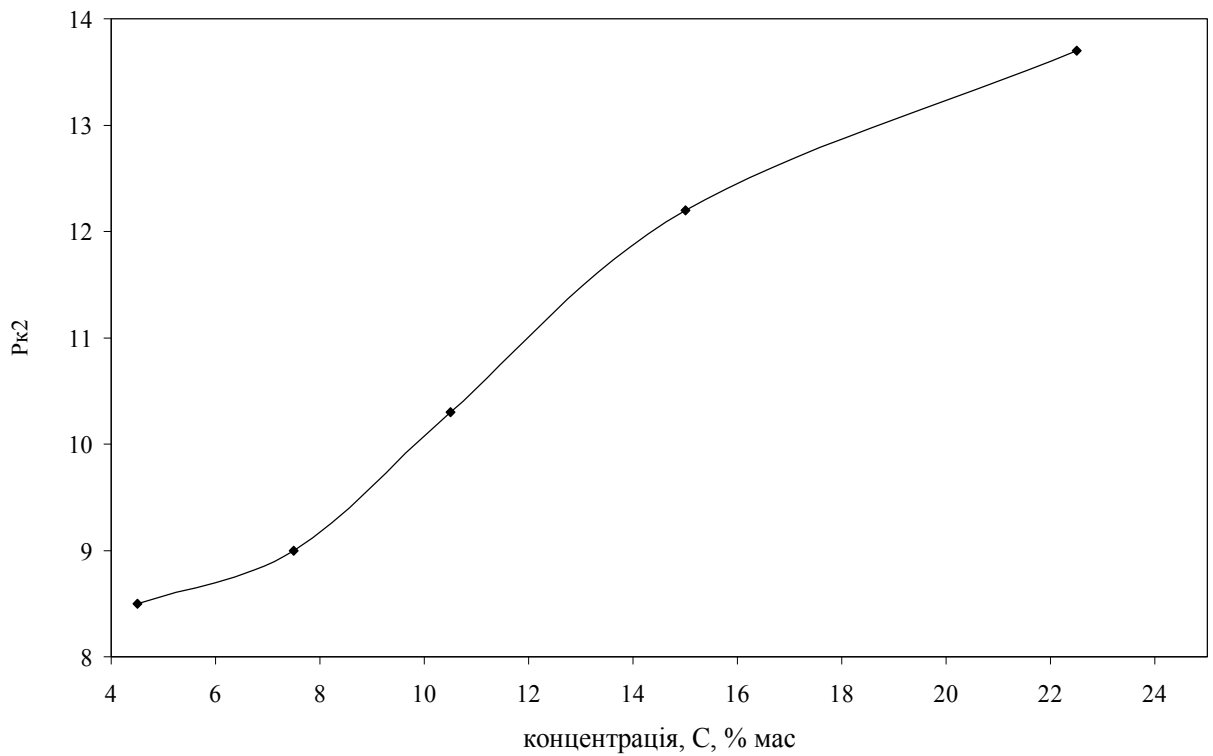


Рис.2. Залежність умовної динамічної межі течії від концентрації крохмалю.

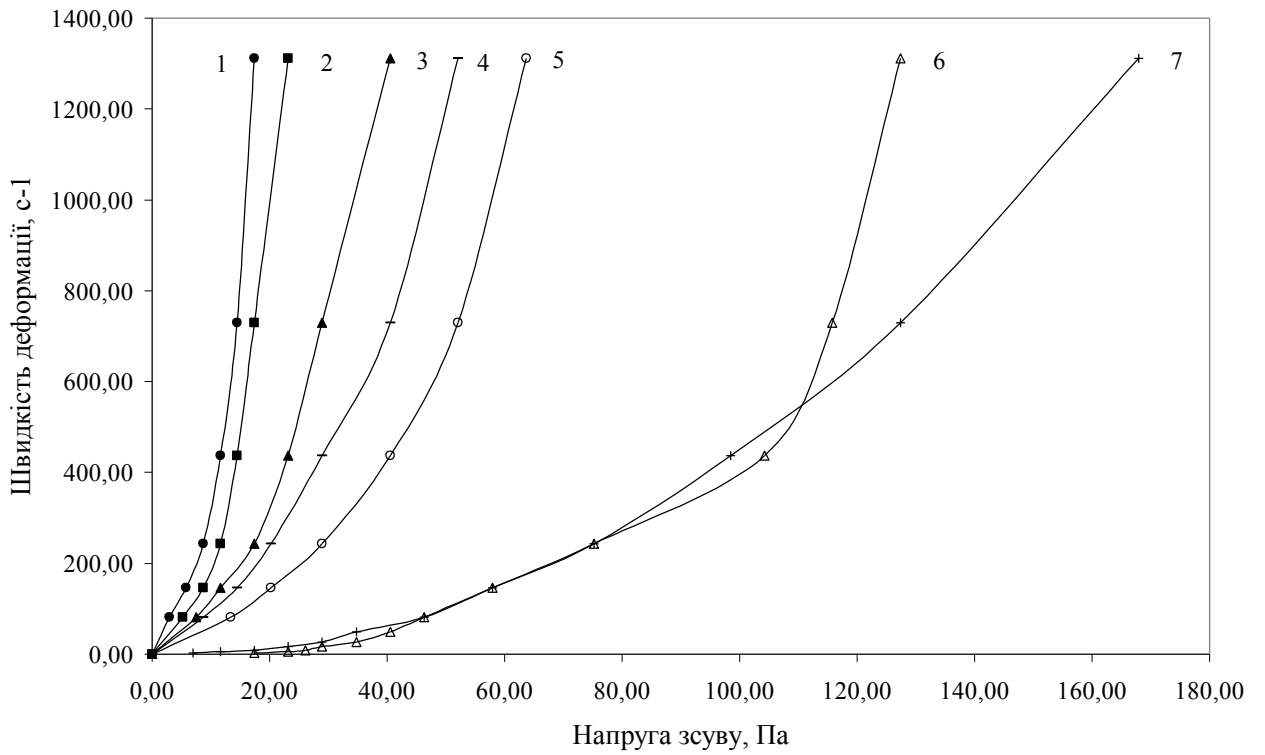


Рис.3 Криві течії для 5% суспензій кукурудзяного крохмалю за температури 25 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 70 (5), 80 (7), 90<sup>0</sup>С (6).

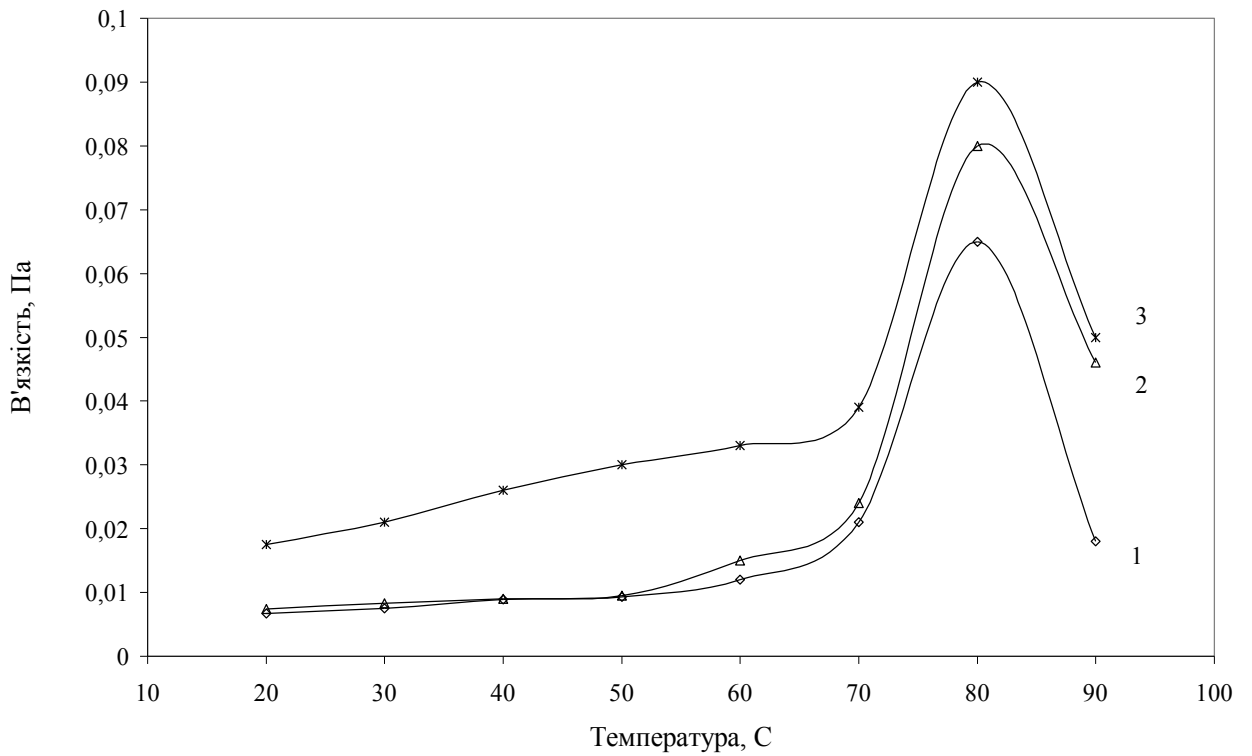


Рис.4 В'язкість зруйнованої структури для суспензій кукурудзяного крохмалю концентрацією 5 (1), 7 (2), 10% (3).

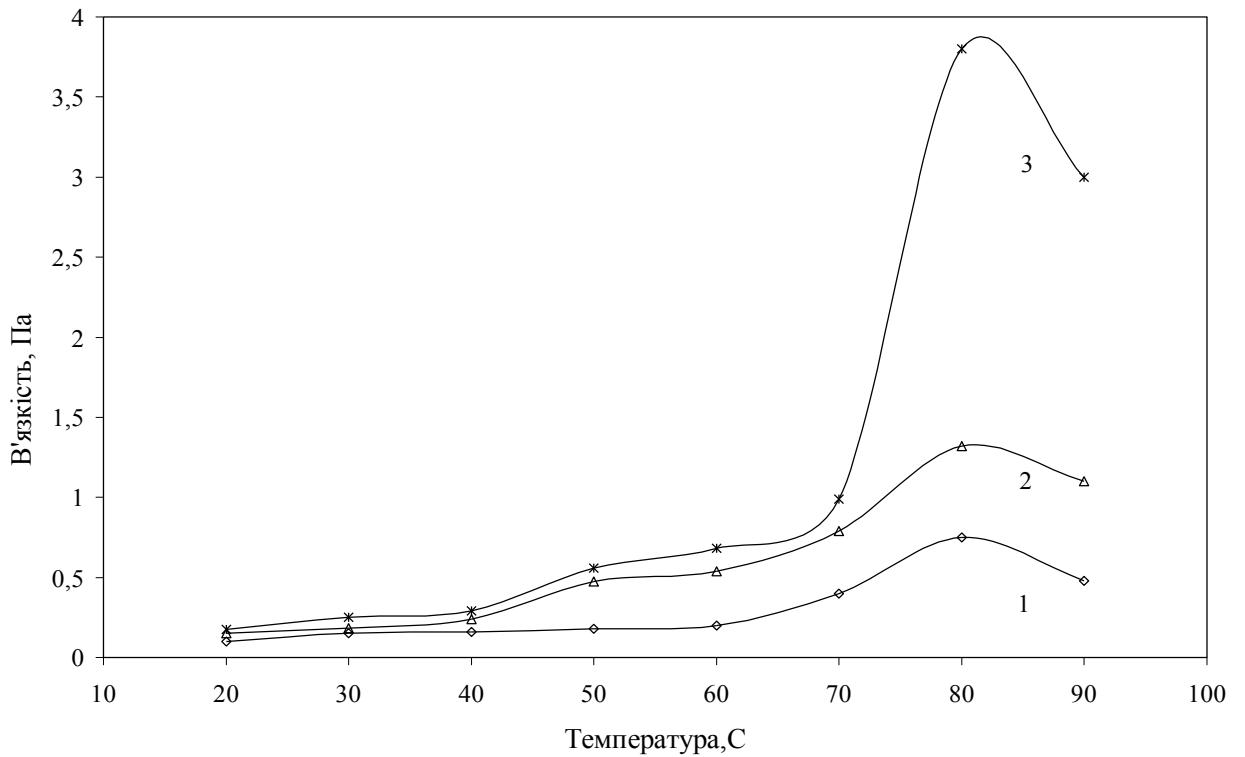


Рис.5. В'язкість незруйнованої структури для суспензій кукурудзяного крохмалю концентрацією 5 (1), 7 (2), 10% (3).

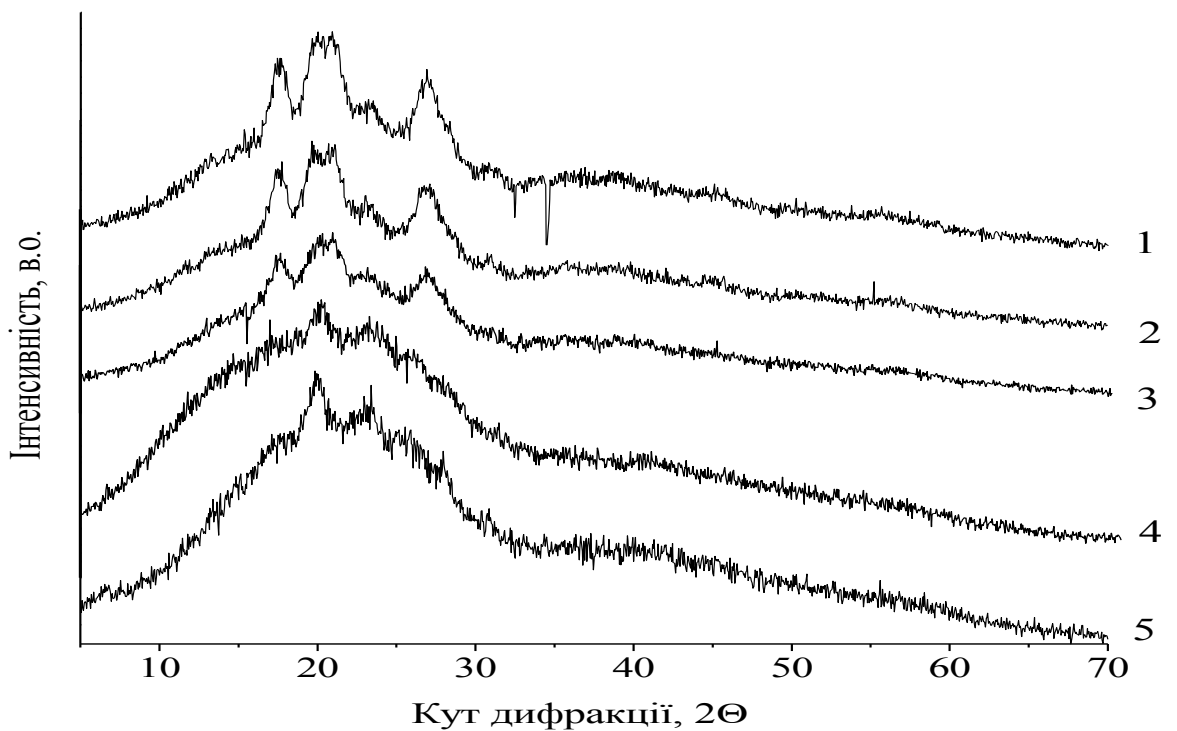


Рис.6 Рентгенограми 10% суспензій кукурудзяного крохмалю, оброблених за температури 25 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90<sup>0</sup>С (5).



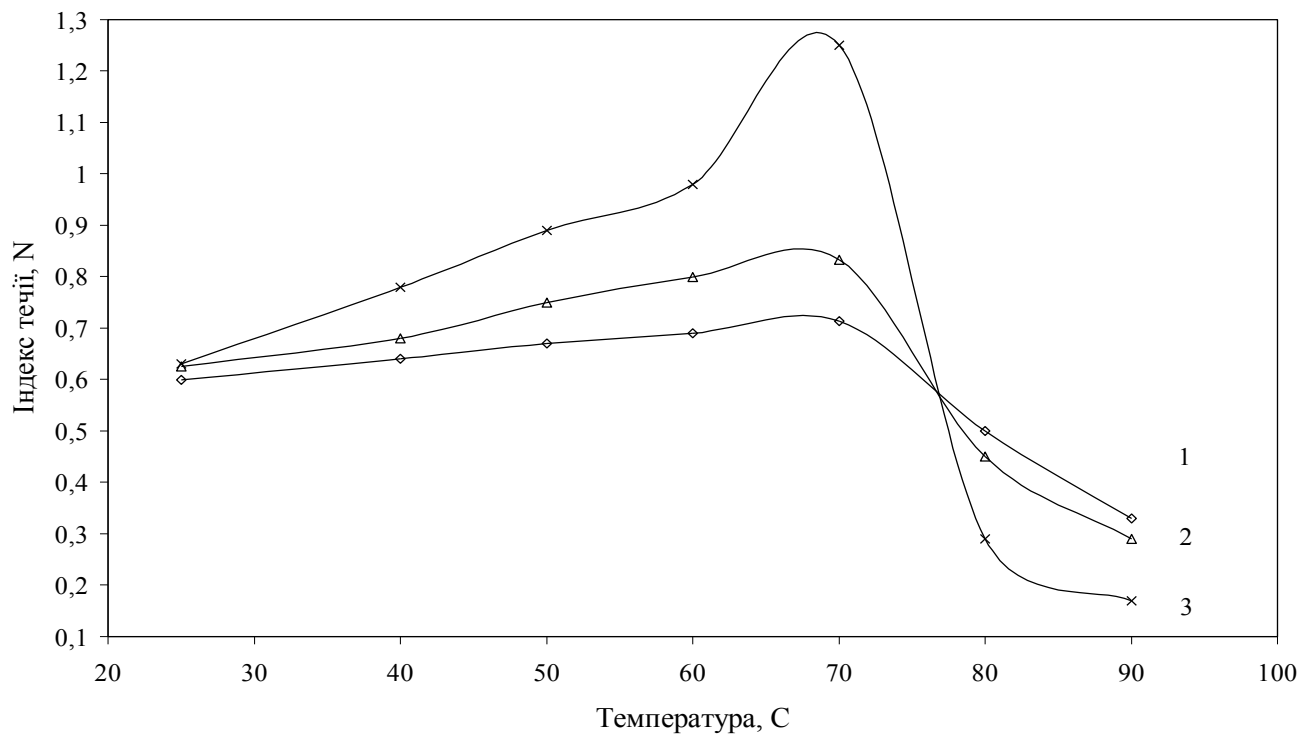


Рис.7 Індеси течії для суспензій кукурудзяного крохмалю за концентрації 5 (1), 7 (2), 10% (3).

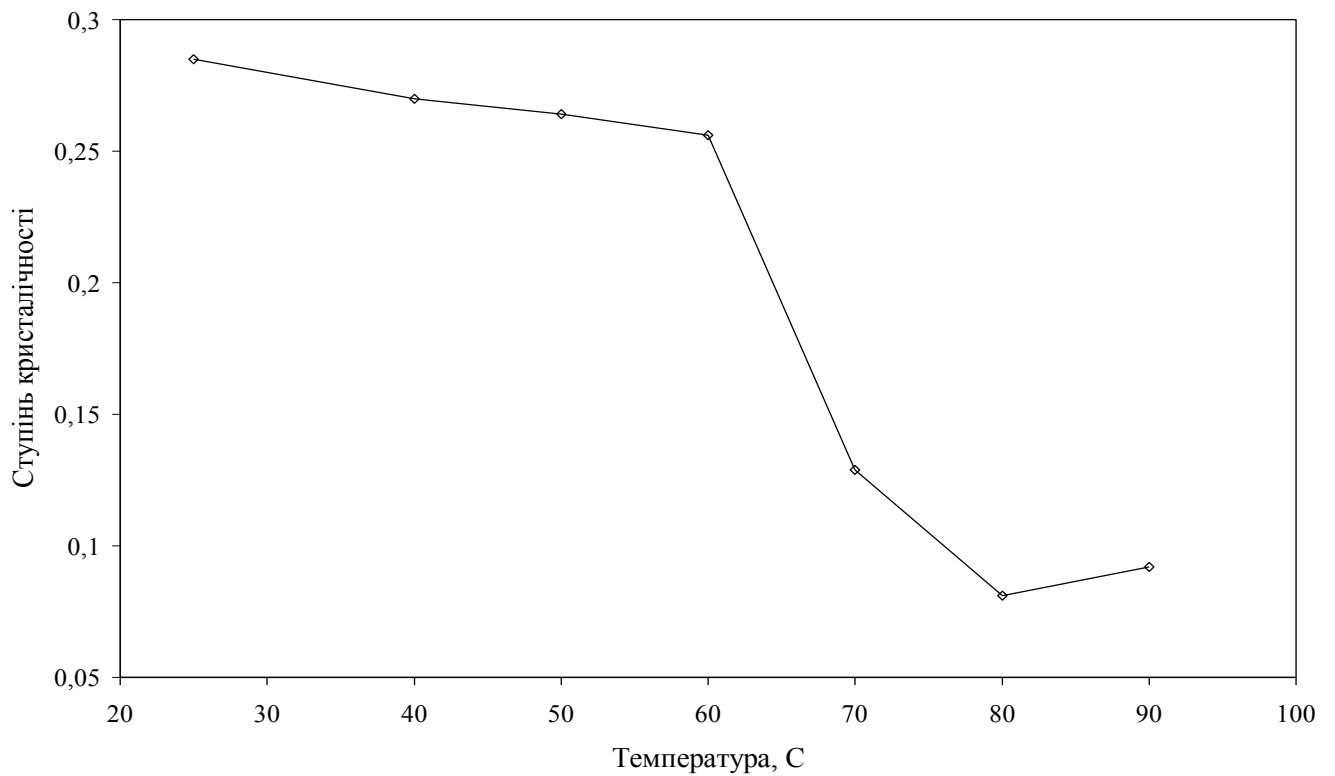


Рис 8. Залежність ступеню кристалічності 10% суспензій кукурудзяного крохмалю від температури.