

В. В. Манк, О. П. Мельник

## Особливості поведінки електропровідності водних розчинів крохмалів

(Представлено академіком НАН України В. В. Стрелком)

*Розглянуто особливості поведінки електропровідності 10%-х суспензій картопляного й кукурудзяного крохмалів при різних температурах їх оброблення в ізотермічному та неізотермічному режимах. Розраховані енергії активації теплового руху та відтворення структури в процесах золь-гель переходу підтверджують висновки про вирішальну роль у цих процесах водневих зв'язків між молекулами полісахариду й води.*

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 значущості. Крохмалі широко використовуються в різних галузях промисловості як загущувачі та гелеутворювачі, а також як джерела цукрів при засвоюванні харчових продуктів та для отримання спирту й інших продуктів бродильного виробництва [1].

Крохмаль є неоднорідною речовиною як за хімічним, так і за фазовим складом. Основними його складовими є два полісахариди — амілоза та амілопектин. Співвідношення амілози та 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 містить кілька паралельних нерозгалужених спіралеподібних ланцюгів, у яких глюкозні залишки сполучені між собою  $\alpha$ -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  $\alpha$ -1,6 глюкозидними зв'язками. В 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 та температури [2, 3].

Для вивчення механізму золь-гель-переходів у дисперсних системах використовують різні методи досліджень: рентгенівські, диференціальної сканувальної калориметрії, електропровідності, а також реологічні вимірювання. У даній роботі для оцінки механізму гелеутворення визначали електропровідності 10%-х розчинів кукурудзяного та картопляного крохмалів у діапазоні температур від 20 до 80 °С в ізотермічному та неізотермічному режимах. Внаслідок гелеутворення сильно збільшується в'язкість розчинів, а тому повинна змінюватися й електропровідність. Отже, виміри електропровідності водних розчинів крохмалів можна використати для поглибленого розуміння природи золь-гель-переходів у дисперсних системах.

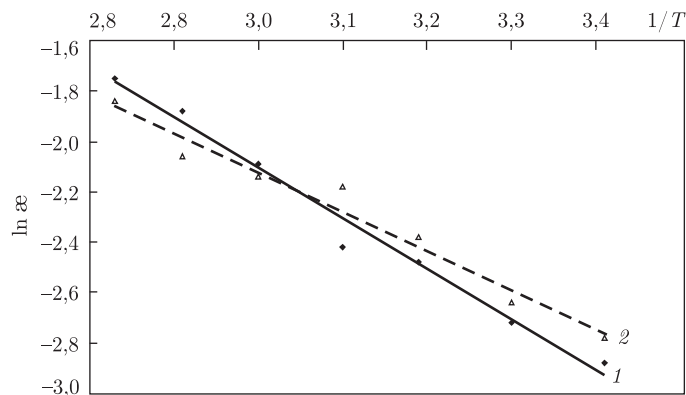


Рис. 1. Залежність між  $\ln \kappa$  й  $1/T$  у суспензії картопляного (1) та кукурудзяного (2) крохмалів у динамічному режимі

**Методика та результати експерименту.** Для проведення дослідів застосовували нативні картопляний та кукурудзяний крохмалі вологістю 14,0 й 13,5% та вмістом амілози 36 й 28% відповідно. Для приготування 10%-ї суспензії крохмалів використовували дистильовану воду з електропровідністю  $< 1$  мСм.

В ізотермічному режимі зразки водних дисперсій крохмалів нагрівали до встановленої температури та витримували в термостаті 30 хв, після чого проводили вимірювання електропровідності при  $20$  °С.

В неізотермічному режимі зразки нагрівали зі швидкістю  $8$  °С/хв і при певних температурах проводили вимірювання електропровідності. Всі виміри електропровідності проводили кондуктометром DIST 4 (Hanna instruments).

У розчинах крохмалів основними носіями струму є слабодисоційовані ОН-групи, що відщеплюють малу кількість протонів при формуванні подвійного електричного шару навколо глікозидної полімерної сітки. У такій моделі поліаніони не беруть участь у перенесенні струму, оскільки вони фіксовані в просторі. Проте навіть у простих розчинах слабких електролітів (наприклад, у випадку простих жирних кислот) числа перенесення 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 в неізотермічному режимі показали, що з підвищенням температури електропровідність майже лінійно збільшується за рахунок зменшення в'язкості розчинів, що викликає зростання рухливості іонів  $H^+$ . 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 іонів  $H^+$ :

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

де  $\kappa_0$  й  $\kappa$  — початкова й поточна питома електропровідності 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 іонів

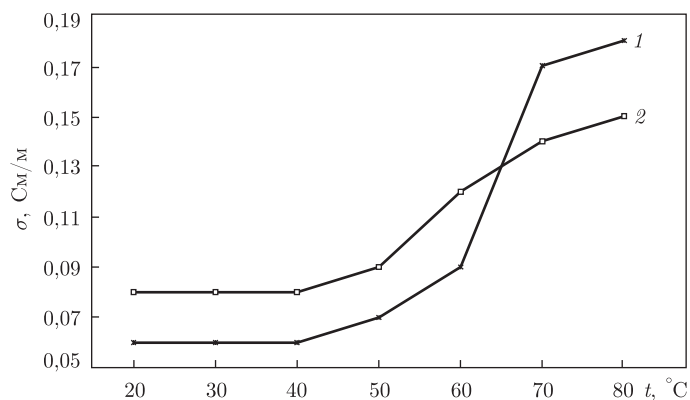


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності від температури попередньої обробки суспензій крохмалів: картопляного (1) та кукурудзяного (2) в ізотермічному режимі (20 °С)

$H^+$  у розчинах. Із нахилу цих прямих розраховано енергії активації, що становлять 18,2 й 15,4 кДж/моль для 10%-ї суспензії картопляного та кукурудзяного крохмалів відповідно. Отримані значення енергії активації дещо занижені у порівнянні з оцінками, наведеними в роботах [4, 5] на основі вимірів електропровідності та ЯМР, де енергія активації становить  $(51 \pm 25)$  кДж/моль. Таку розбіжність результатів можна пояснити тим, що в даному експерименті з поступовим підвищенням температури втрачається цілісність розчинених молекул полісахаридів внаслідок проявлення ефектів золь-гель-переходу. Оскільки зміна температури у представлених дослідях 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 іонів буде спричиняти заниження експериментальних значень енергії активації.

Друга серія експериментів базується на попередньому витримуванні 10%-ї суспензії крохмалів при температурах, °С: 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 протягом 30 хв та вимірах електропровідності цих зразків при кімнатній температурі (20 °С). 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 ( $\sigma$ ) від температури ( $t$ ) в ізотермічному режимі ілюструє рис. 2, з якого видно, що в діапазоні температур від 20 до 40 °С зміна електропровідності незначна, а від 40 до 70 °С спостерігається підвищення  $\sigma$ , потім її зростання сповільнюється. Отже, в діапазоні температур від 40 до 70 °С 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 іонів  $H^+$ , а отже, і електропровідність розчинів.

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

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

де  $t^0$ ,  $t^K$  — початкова і кінцева температури процесу;  $t^T$  — 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 таким 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  $(1 - \alpha) = 1/e$ ,  $\alpha$  — ступінь перетворення,  $\alpha = 0,632$  й  $\Theta = T - T_s$ .

За нахилом кута прямої в координатах  $\ln[\ln(1/1 - \alpha)] - \Theta$  визначено енергію активації процесу гелеутворення для картопляного та кукурудзяного крохмалю, що становить 41,8 й 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 порівняно 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.

Таким чином, проведені дослідження поведінки електропровідності крохмальних розчинів при різних температурах їх оброблення підтверджують сучасні погляди на частково впорядковану структуру цих речовин та механізм гелеутворення, що полягає в 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 60–70 °С.

1. *Технология крахмала и крахмалопродуктов* / Под ред. Н.Н. Трегубова. – Москва: Лег. и пищ. пром-сть, 1982. – 471 с.
2. *Starch in food. Structure, function and applications* / A.-C. Eliasson (Ed.). – Boca Raton: Woodhead, 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 Polym.* – 2002. – **49**. – P. 479–490.
5. Mendes Da Silva C. E., Ciacco C. F., Barberis G. E. et al. Starch gelatinization measured by pulsed nuclear magnetic resonance // *Cereal Chemistry*. – 1996. – **73**, No 3. – P. 297–301.
6. Ratnayake W. S., Jackson D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches // *Carbohydrate Polymers*. – 2007. – **67**. – P. 511–529.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 28.12.2009

V. V. Mank, O. P. Melnyk

## **Peculiarities of the electric conductance of aqueous solutions of starches**

*Peculiarities of the electric conductance of 10% potato and maize starch suspensions at different temperatures in the isothermal and non-isothermal modes are studied. The calculated activation energy of thermal motion and the reproduction of a structure at the sol-gel transition confirm the conclusions that hydrogen bonds between polysaccharides and water play a crucial role.*