

УДК 664.2

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ НАТИВНЫХ КАРТОФЕЛЬНЫХ КРАХМАЛОВ

Симаков Е.А.¹, Митюшкин А.В.¹, Костенко В.Г.², Литвяк В.В.³

¹ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт картофельного хозяйства им. А.Г. Лорха»

²ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов»

³РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»

E-mail: info@belproduct.com

РЕЗЮМЕ

Исследована фазовая структура нативных крахмалов полученных из 3 сортов и 9 гибридов картофеля. Установлено, что по возрастанию степени аморфности все изученные образцы нативного картофельного крахмала можно выстроить в следующий ряд: гибрид 1600-12–51,4%, гибрид 1603-15–54,4%, гибрид 1600-4–56,5%, гибрид 1608-5–56,6%, (сорт «Диво» и гибрид 1608-10 – 57,1%), сорт «Вестник»–57,6%, гибрид 1600-7–57,7%, сорт «Эффект»–57,8%, гибрид 1513-4–58,0%, гибрид 1598-14–58,7%, гибрид 1607-3–58,9%.

Ключевые слова: картофельный крахмал, рентгенофазовый анализ, кристалличность, аморфность, сорт картофеля, гибрид картофеля

ВВЕДЕНИЕ

Нативный крахмал – природный полимер, в котором мономеры (остатки α -D-глюкопиранозы) связаны α -(1→4)- и α -(1→6)-глюкозидными связями, образуя амилозу (полисахарид линейного строения) и амилопектин (полисахарид разветвленного строения). Крахмальные фракции (амилоза и амилопектин) компактно упакованны в крахмальные зерна (или гранулы) [1,2].

Вследствие особенностей химического строения крахмал играет решающую роль в формировании структуры и потребительских свойств многих продуктов. Только применение в пищевой промышленности крахмала охватывает свыше 7000 различных продуктов.

Сравнительное изучение структуры нативных крахмалов рентгенофазовым анализом позволит оценить степень сродства к модификации и более точно определить наиболее оптимальные варианты использования их в пищевых продуктах.

Цель работы – исследование фазовой структуры картофельных крахмалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объекты исследований. Объектом исследований служили образцы картофельного крахмала, полученные из 3 сортов картофеля и 9 гибридов картофеля в ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов» (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ. Фазовая структура исследована методом рентгенографии.

Апробированы различные методики подготовки образцов крахмала для съемки рентгенодифрактограмм: затирка порошка в кювету-держатель и холодное прессование. Экспериментально установлено, что наиболее качественные препараты крахмала для записи рентгенограмм получаются в результате холодного прессования порошков.

Выполнены чертежи пресс-формы и изготовлена пресс-форма из специальной марки стали. С целью соблюдения норм техники безопасности в процессе прессования, по заказу изготовлен специальный защитный кожух для пресс-формы.

Образцы крахмала для записи рентгенодифрактограмм готовили в виде монолитных таблеток плоскоцилиндрической формы с гладкой поверхностью. Исследовали условия прессования (давление и продолжительность), необходимые для получения прочной таблетки с бездефектной поверхностью. Найдено, что давление пресса должно быть не менее 100 кг/см^2 . Продолжительность воздействия пресса – от 15 до 30 мин, в зависимости от типа – морфологии – крахмала.

Дифракционные кривые записывали на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena, Germany) с использованием медного (CuK_α) излучения, фильтрованного никелем. Все кривые снимались в абсолютно идентичных условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования. Шаговый режим сканирования, в отличие от непрерывного, обеспечивает высокую информативность и точность метода рентгенофазового анализа: возможность прецизионного определения положения дифракционных рефлексов. Рентгенограммы исследуемых образцов описывали в режиме «на отражение».

Степень кристалличности рассчитывали по отношению интенсивностей I_k/I_0 , где I_k – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях; I_0 – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

Таблица 1 – Характеристика растительного крахмалосодержащего сырья

п/п №	Сорт или гибрид	Группа спелости	Среднее содержание крахмала, %	Оригинатор
<i>Сорта картофеля</i>				
1.	Сорт «Диво» (Весна x Сотка)	среднеспелый	16,8	ГНУ «Всероссийский научно- исследовательский институт картофельного хозяйства им. А.Г. Лорха»
2.	Сорт «Вестник» (147-5 x Сотка)	среднеспелый	14,6	
3.	Сорт «Эффект» (Раменский x 128-6)	среднеранний	18	
<i>Гибриды картофеля</i>				
4.	Гибрид 1513-4 (Сатурна x Конкорд)	среднеранний- среднеспелый	14,8	ГНУ «Всероссийский научно- исследовательский институт картофельного хозяйства им. А.Г. Лорха»
5.	Гибрид 1598-14 (Лина x 1275-5)	среднеспелый	13,8	
6.	Гибрид 1600-4 (128-6 x Симбирянин)	среднеспелый	18,6	
7.	Гибрид 1600-7 (128-6 x Симбирянин)	среднеспелый	17,5	
8.	Гибрид 1600-12 (128-6 x Симбирянин)	среднеспелый	19,0	
9.	Гибрид 1603-15 (Ароза x Няда)	среднеранний- среднеспелый	18,4	
10.	Гибрид 1607-3 (96.5-7 x Гусяр)	среднеранний	18,0	
11.	Гибрид 1608-5 (2323-26 x Няда)	среднеспелый	17,4	
12.	Гибрид 1608-10 (2323-26 x Няда)	среднеспелый	16,8	

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2 и в таблице 2.

Согласно таблице 2 наибольшую степень аморфности 58,7% имеют гранулы картофельного крахмала полученного из гибрида 1607-3, а наименьшую (51,4%) – гранулы картофельного крахмала гибрида 1600-12.

Таблица 2 – Особенности фазовой структуры картофельных крахмалов различного ботанического происхождения

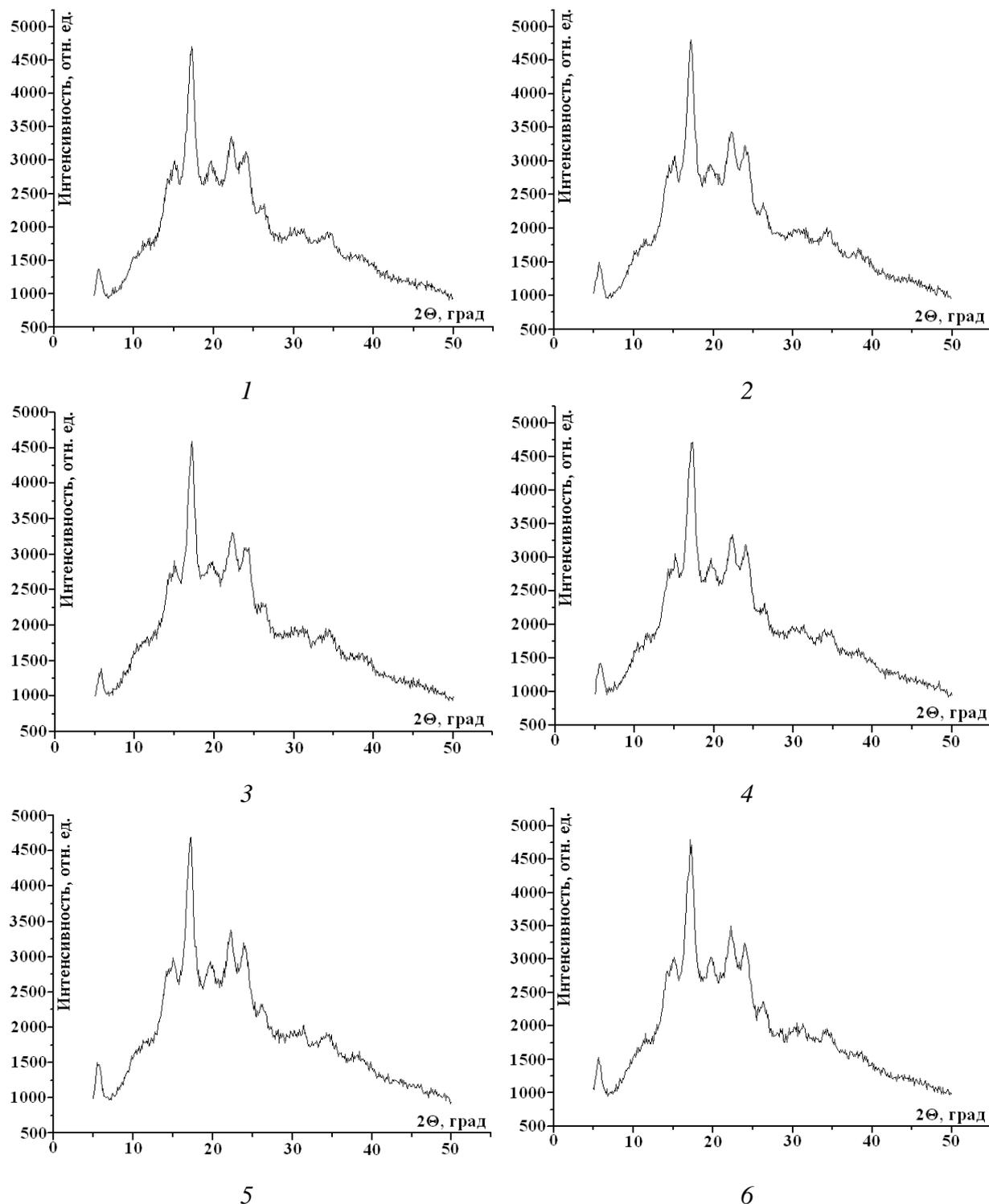
№ п/п	Тип крахмала	Относительная степень кристалличности, %	Относительная степень аморфности, %
<i>Крахмал, полученный из разных сортов картофеля</i>			
1	Сорт «Диво»	42,9	57,1
2	Сорт «Эффект»	42,2	57,8
3	Сорт «Вестник»	42,4	57,6
<i>Крахмал, полученный из разных гибридов картофеля</i>			
4	Гибрид 1513-4	42,0	58,0
5	Гибрид 1598-14	41,3	58,7
6	Гибрид 1600-4	43,5	56,5
7	Гибрид 1600-7	42,3	57,7
8	Гибрид 1600-12	48,6	51,4
9	Гибрид 1603-15	45,6	54,4
10	Гибрид 1607-3	41,1	58,9
11	Гибрид 1608-5	43,4	56,6
12	Гибрид 1608-10	42,9	57,1

Степень аморфности крахмальных гранул выделенных из картофеля сорта «Диво», сорта «Эффект» и сорта «Вестник» была сходной и соответственно равнялась 57,1%, 57,8% и 57,6%.

По возрастанию степени аморфности все изученные образцы крахмала можно выстроить в следующий ряд: гибрид 1600-12, гибрид 1603-15, гибрид 1600-4, гибрид 1608-5, (сорт «Диво» и гибрид 1608-10), сорт «Вестник», гибрид 1600-7, сорт «Эффект», гибрид 1513-4, гибрид 1598-14, гибрид 1607-3.

Степень кристалличности показывает насколько правильно и плотно уложены полимерные цепи крахмала в грануле. У природного нативного крахмала степень кристалличности зависит от его происхождения и составляет 15–45% [1,2]. Так, на рисунке 3 показана структура крахмала, образованная путем регулярной укладки двойных спиралей амилозы и амилопектина и включающая комплексно связанные с ними молекулы липидов.

Существуют различные гипотезы структурной организации крахмальных гранул. Модель Дональда [3] объясняет формирование кристаллических областей путем совместной кристаллизации макромолекул амилозы с боковыми цепями амилопектина. Согласно гипотезе Гидли [4] кристаллические ламели образованы упорядоченной фракцией амилопектина, а цепи амилозы, ориентированные поперек направления чередования ламелей, образуют аморфные области. Последние исследования подтверждают гипотезу о том, что связанные



Полученные из сортов картофеля: 1 – сорта «Диво»; 2 – сорта «Эффект»; 3 – сорта «Вестник»; 4 – гибрида 1513-4; 5 – гибрида 1598-14; 6 – гибрида 1600-4

Рисунок 1 – Рентгенограммы нативного картофельного крахмала

цепи амилозы распределены и в аморфных и в кристаллических ламелях. При этом отдельные цепи амилозы в кристаллической области образуют одномерные структуры – «нити», а в аморфной части имеют неупорядоченную структуру [3,5,6].

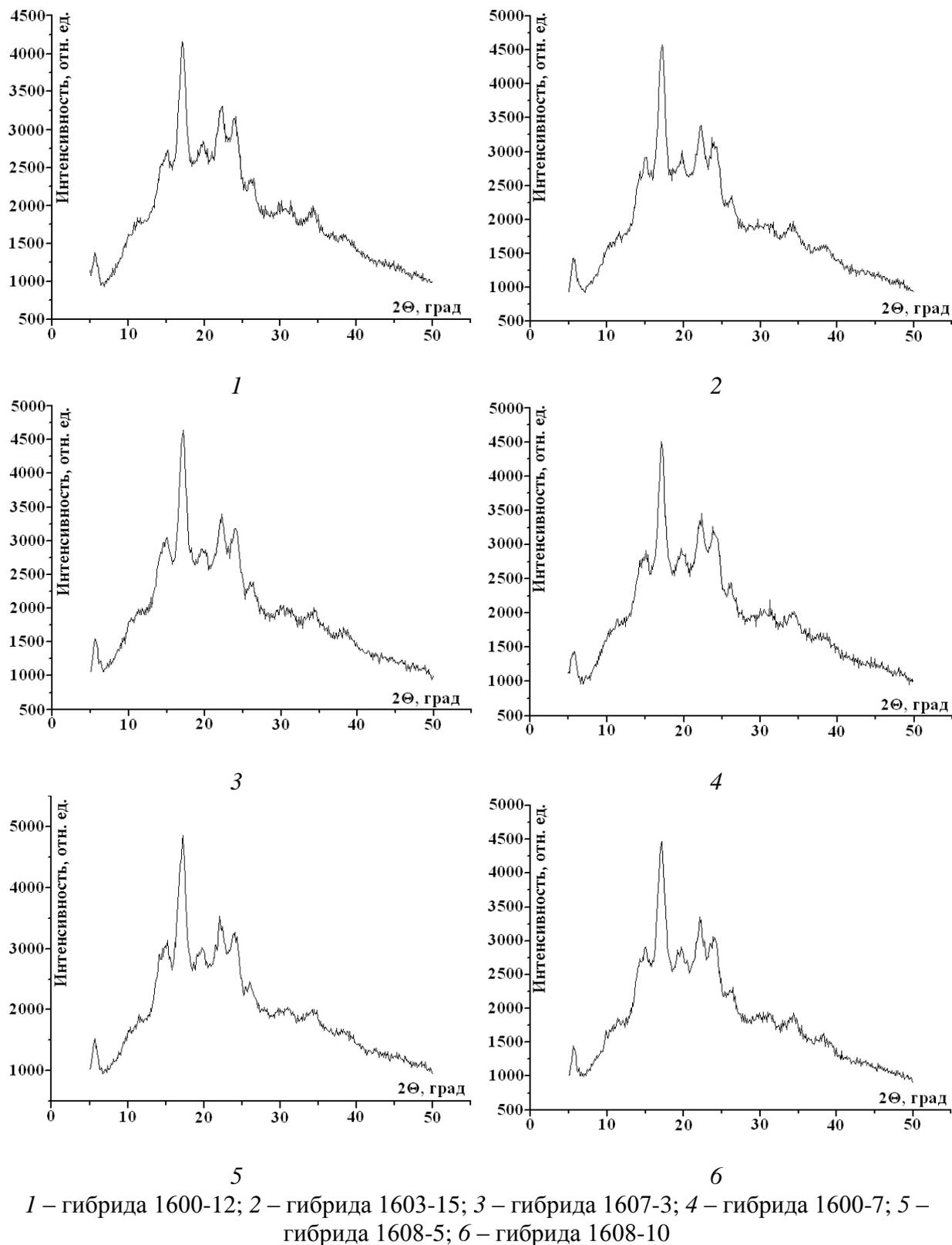


Рисунок 2 – Рентгенограммы нативного картофельного крахмала, полученного из гибридов картофеля

Особенности структурной организации крахмальных гранул и формирования трехмерной пространственной структуры крахмала представлены на рисунке 3 и 4.

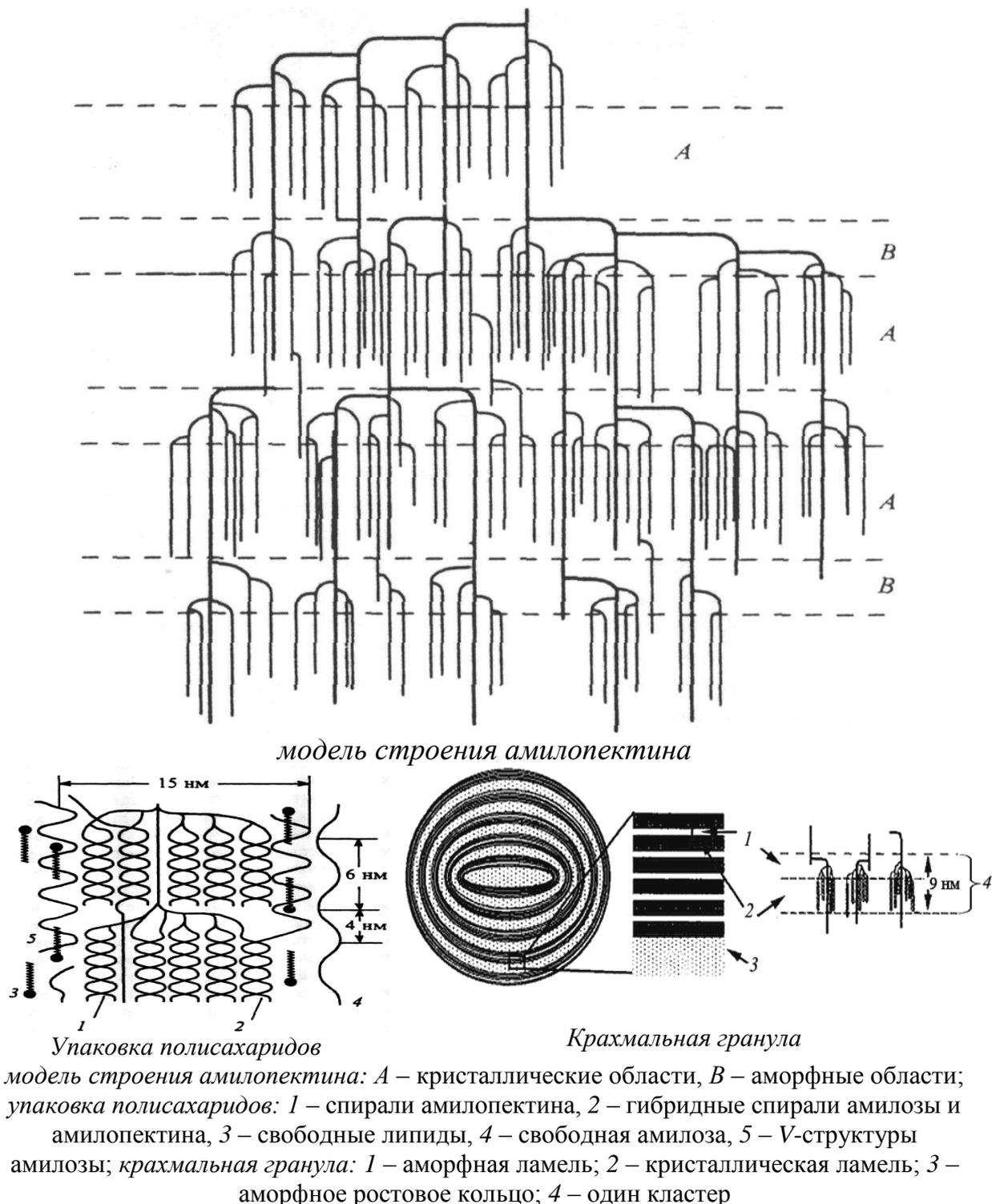
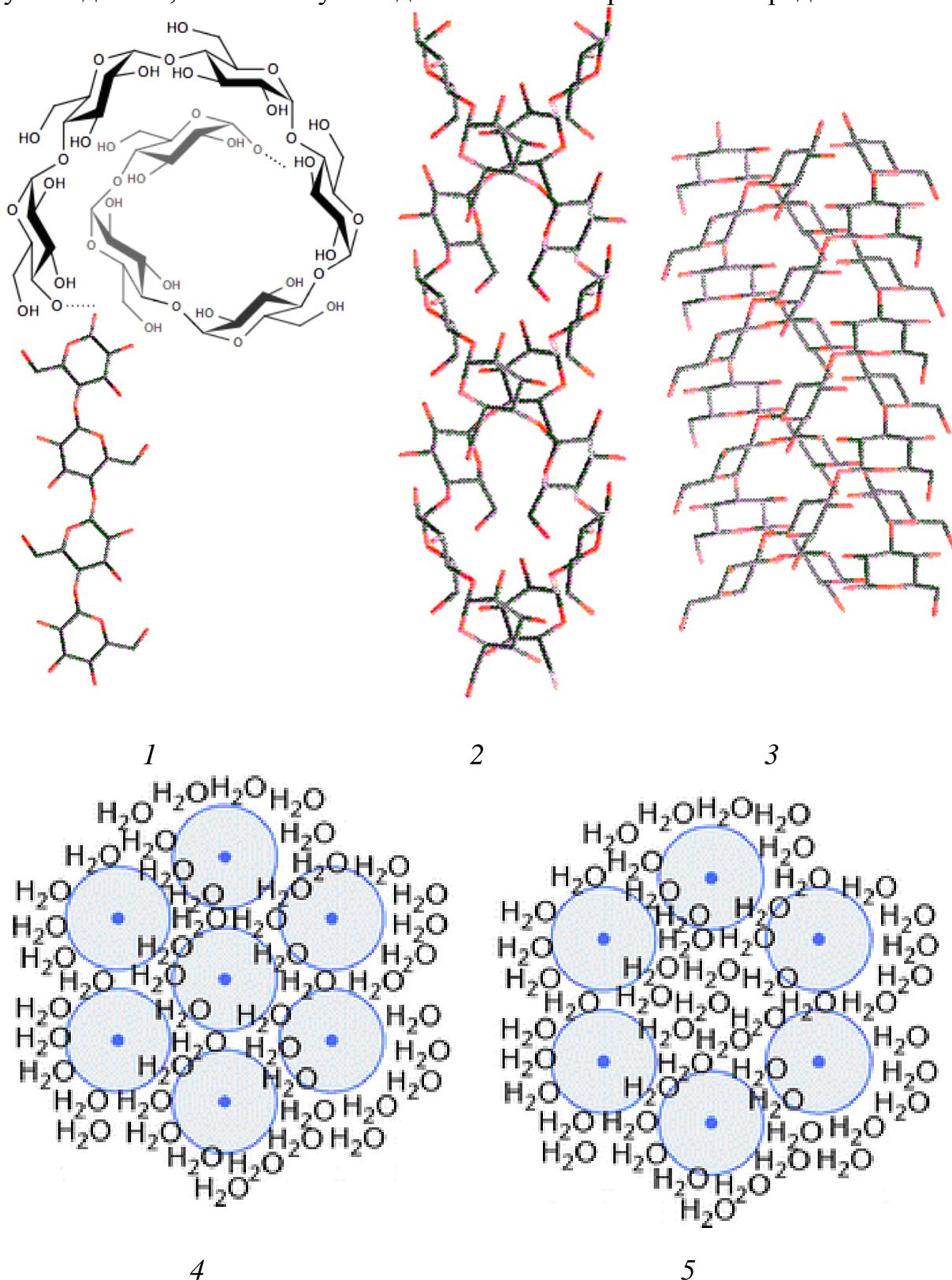


Рисунок 3 – Особенности формирования крахмальной гранулы [1]

Трехмерная пространственная структура крахмала стабилизирована водородными связями. В молекуле воды атом кислорода имеет четыре электронные пары, две из которых участвуют в образовании двух полярных ковалентных связей Н–О, т.е. являются связывающими, а две

другие – являются несвязывающими. Ковалентные связи воды образованы за счет перекрывания двух одноэлектронных р-облаков атома кислорода и одноэлектронных s-облаков двух атомов водорода. Угол между связями в молекуле воды $104,5^\circ$. В молекуле воды имеется четыре полюса зарядов:

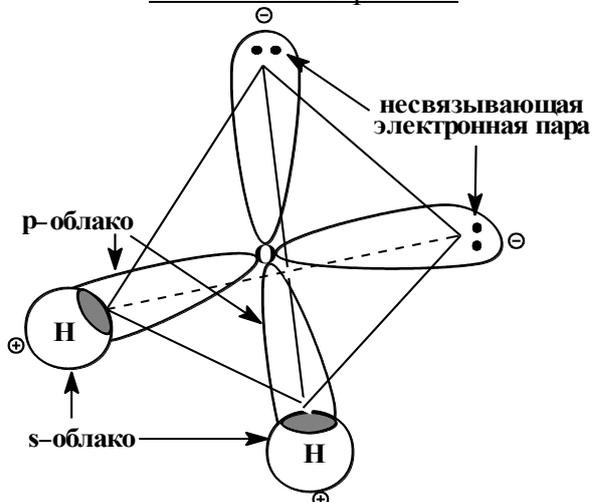


спираль амилозы: 1 – одинарная; 2 – двойная; 3 – тройная;
кристаллиты крахмала: 4 – типа-А; 5 – типа-В

Рисунок 4 – Особенности формирования трехмерной пространственной структуры крахмала [1]

два – положительных и два – отрицательных. Положительные заряды сосредоточены у атомов водорода, т.к. кислород электроотрицательней водорода. Два отрицательных полюса приходятся на две несвязывающие электронные пары кислорода.

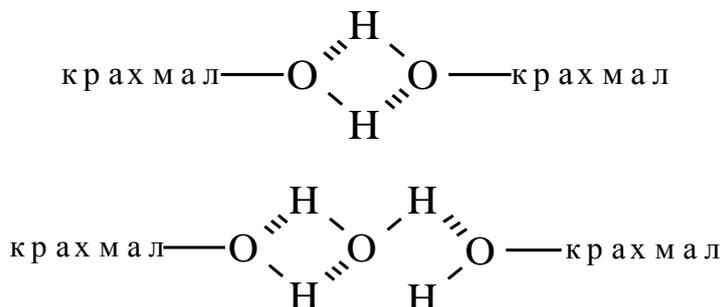
Химическое строение:



Физические свойства:

бесцветная жидкость, без вкуса и запаха, кипит при 100°C (при давлении 101,3 кПа), замерзает при 0°C, ее максимальная плотность (при 4°C) равна 1 г/см³.

Водородная связь способна появляться между атомами водорода и кислорода гидроксильных групп α -D-глюкопиранозных остатков через имеющиеся в крахмале молекулы воды:



В зависимости от дифракционной картины рентгеноструктурного анализа крахмальные гранулы подразделяют на *A*-тип, *B*-тип и *C*-тип. К *A*-типу относится крахмал зерновых злаков (кукуруза, рис, пшеница), к *B*-типу – крахмал клубней и луковиц (канна, лилия, картофель), а к *C*-типу – крахмал промежуточного строения (бобы, батат). В настоящее время полагают, что реально в природе существуют только *A*- и *B*-тип крахмала, т.к. при смешивании крахмальных гранул *A*- и *B*-типа можно получить различные дифракционные картины в зависимости от их соотношения в том числе и характерные для крахмала *C*-типа [7].

Известно, что у нативного крахмала *A*-цепи амилопектина образуют двойные спирали, которые упакованы в кристаллические ламели (кластеры), а *B*-цепи обеспечивают соединение кластеров. Точки разветвления *A*- и *B* цепей находятся в аморфной ламели. Молекулярная архитектура аморфных колец в настоящее время не вполне известна. Предполагают, что молекулы амилозы и амилопектина находятся друг с другом в неупорядочной конформации [8,9]. В полукристаллических

кольцах разветвленные молекулы амилопектина организуются в кристаллическую структуру второго уровня и аморфную ламель [10].

Кристаллическая ламель соответствует областям, в которых содержатся упорядоченные двойные спирали амилопектина, тогда как аморфная ламель соответствует точкам разветвления амилопектина [11,12]. Суммарная толщина кристаллической и аморфной ламелей для всех крахмалов составляет примерно 9–10 нм [11,13–15], а толщина кристаллической ламели для амилопектиновых и нормальных крахмалов – 5–6 нм, тогда как аморфной ламели – 3–4 нм [11,13]. Переход от нормальных к высокоамилозным крахмалам (т.е. к крахмалам, в которых содержание амилозы превышает 50%) сопровождается увеличением толщины кристаллической ламели и, соответственно, уменьшением аморфной ламели [11,16–20] при неизменных размерах кластера. Высокое содержание амилозы в высокоамилозных крахмалах приводит к существенным изменениям в кристаллической структуре гранул крахмала. Уменьшается не только поверхность гранул, но и общая кристалличность внутри гранулы и ее тип [21]. Считается, что амилопектиновые крахмалы зерновых культур обладают *A*-типом кристаллической решетки, в то время как высокоамилозные крахмалы – *B*-типом [20,22,23], хотя существуют и другие точки зрения [24–26]. Вопрос о типе кристаллической решетки в высокоамилозных крахмалах продолжает обсуждаться.

Сложность кристаллической структуры высокоамилозных крахмалов подтверждается калориметрическими исследованиями. Кривые плавления высокоамилозных крахмалов, как правило, очень широкие и асимметричные [16,17,20,27]. Это значит, что кристаллические структуры данных крахмалов содержат разные типы кристаллов с широким распределением их по размерам [28,29]. *B*-тип кристаллической структуры является менее плотной кристаллической формой, обладающей большим количеством воды, чем *A*-тип. Известно, что крахмалы, содержащие *B*-тип кристаллов, характеризуются более высокой температурой плавления и проявляют большую резистентность к разрушению под действием ферментов. Методом ядерно-магнитного резонанса показано, что большая часть амилозы присутствует в аморфной форме [21], меньшая существует в виде неагрегированных двойных спиралей, которые термостабильны, обладают большой энтальпией ассоциации за счет связывания водородными связями и для полной сольюбилизации требуют высокой температуры и (или) давления.

Кристаллические структуры *A*- и *B*-типов состоят из параллельно скрученных правых двойных спиралей, упакованных антипараллельно. Каждый виток спирали содержит шесть остатков α -*D*-глюкопиранозы. Конформации двойной спирали амилозы в *A*- и *B*-структурах одинаковы, однако *A*-структуре присуща элементарная ячейка орторомбического типа с параметрами $a = 1,190$ нм, $b = 1,770$ нм, $c = 1,052$ нм, в то время как *B*-структура характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = b = 1,85$ нм, $c = 1,04$ нм. Кроме того, комплексы амилозы с

липидами в природном крахмале образуют структуры V-типа (рисунок 3) [1,2].

Следует также отметить, что степень аморфности указывает на сродство к химической модификации крахмальных гранул. Так, аморфные участки крахмальной гранулы, в которых полимерные цепи крахмала хаотично и рыхло расположены в первую очередь подвергаются атаке химического агента. К имеющимся кристаллическим областям крахмальной гранулы, в которых крахмальные полимерные цепи плотно упакованы, напротив, получить доступ очень сложно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что по степени возрастания аморфности все изученные образцы нативного картофельного крахмала можно выстроить в следующий ряд: гибрид 1600-12 – 51,4%, гибрид 1603-15 – 54,4%, гибрид 1600-4 – 56,5%, гибрид 1608-5 – 56,6%, (сорт «Диво» и гибрид 1608-10 – 57,1%), сорт «Вестник» – 57,6%, гибрид 1600-7 – 57,7%, сорт «Эффект» – 57,8%, гибрид 1513-4 – 58,0%, гибрид 1598-14 – 58,7%, гибрид 1607-3 – 58,9%.

Степень кристалличности показывает насколько правильно и плотно уложены полимерные цепи крахмала в грануле. Степень аморфности указывает на сродство к химической модификации крахмальных гранул.

Литература

1. Андреев, Н.Р. Основы производства нативных крахмалов (научные аспекты) / Н.Р. Андреев. – М.: Пищепромиздат, 2001. – 289 с.
2. Ловкис, З.В. Технология крахмала и крахмалопродуктов: Учеб. пособ. / З.В. Ловкис, В.В. Литвяк, Н.Н. Петюшев; РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию». – Минск: Асобный, 2007. – 178 с.
3. Yuryev, V. Starch: achievements in understanding of structure and functionality / V. Yuryev [et al.]. – Nova Publishers, 2006. – 315 p.
4. Gidler, M.G. Starch Structure/Function Relationships: Achievements and Challenges / M.G. Gidler // Starch: advances in structure and function. – Great Britain: Royal Society of Chemistry, 2001. – P. 1–7.
5. Billaderis, C.G. Structures and phase transitions of starch polymers / C.G. Billaderis // Polysaccharide association structures in food / ed. By R.H. Walter. – CRC Press, 1998. – 57–168.
6. Жушман, А.И. Модифицированные крахмалы / А.И. Жушман. – М.: Пищепромиздат, 2007. – 236 с.
7. Кретович, В.Л. Биохимия растений: учеб. / В.Л. Кретович. – М.: Высш. шк., 1986. – 503 с.
8. Bertoft E., Koch K. // Carbohydr. Polymers. – 2000. – Vol. 41. – P. 121–132.

9. French, D. Organization of starch granules // *Starch: Chemistry and Technology* / eds. R.L. Whistler, J.N. BeMiller, E.F. Paschall. – San Diego: Academic Press, 1984. – P. 183–247.
10. Gallant, D.J. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization / D.J. Gallant, B. Bouchet, P.M. Baldwin // *Carbohydr. Polymers*. – 1997. – Vol. 32. – № 3–4. – P. 177–191.
11. Jenkins, P.J., Cameron, R.E., Donald A.M. [et al.] // *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics*. – 1994. – Vol. 32. – P. 1579–1583.
12. Jenkins, P.J. The influence of amylase on starch on granule structure / P.J. Jenkins, A.M. Donald // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1995. – Vol. 17. – № 6. – P. 315–321.
13. Buleon, A. Starch granules: structure and biosynthesis / A. Buleon, P. V. Colonna, Planchot, S. Ball // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1998. – Vol. 23. – № 2. – P. 85–112.
14. Jenkins, P.J. A Universal Feature in the Structure of Starch Granules from Different Botanical Sources / P.J. Jenkins, R.E. Cameron, A.M. Donald // *Starch/Starke*. – 1995. – Vol. 45. – № 12. – P. 417–420.
15. Oostergetel, G.T. The crystalline domains in potato starch granules are arranged in a helical fashion / G.T. Oostergetel, E.F.J. Bruggen // *Carbohydr. Polymers*. – 1993. – Vol. 21. – № 1. – P. 7–12.
16. Changes of Thermodynamic and Structural Properties of Wrinkled Pea Starches (*Z-301 and Paramazent varieties*) During Biosynthesis / G.O. Kozhevnikov [et al.] // *Starch/Starke*. – 2001. – Vol. 53. – № 5. – P. 201–210.
17. The relationship between thermodynamic and structural properties of low and high amylase maize starches / Y.I. Matveev [et al.] // *Carbohydr. Polymers*. – 2001. – Vol. 44. – № 2. – P. 151–160.
18. Rheological behaviour of wheat starches with different amylose content. Mobility of water molecules in gells and their mechanical properties // Abstract of XIII International Starch Convention, Moscow – Cracow, June, 21–23, 2005 / L.A. Wasserman [et al.]. – Moscow, 2005. – P. 45.
19. Yuryev, V.P., Wasserman L.A., Andreev N.R., Tolstoguzov V.B. Structural and thermodynamic features of low – and high – amylose starches. A review // *Starch and Starch Containing Origins – Structure, Properties and New Technologies* / eds. V. Yuryev, A. Cesaro, W. Bergthaller. – N.Y: Nova Science, 2002. – P. 23–53.
20. Shi, Y.-C. Molecular structure of a Low-Amylopectin Starch and Other High-Amylose Maize Starches / Y.-C. Shi, T. Capitani, P. Trzasko, R. Jeffcoat // *J. Cereal. Sci.* – 1998. – Vol. 27. – № 3. – P. 289–299.
21. Hizukuri, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules / S. Hizukuri // *Carbohydr. Res.* – 1998. – Vol. 141. – № 2. – P. 295.
22. Tolstoguzov, V.B. Thermodynamic consideration of starch functionality in foods // *Starch and Starch Containing Origins. Structure, Properties and New Technologies* / eds. V. Yuryev, A. Chisaro, P. Tomasik. – N.Y: Nova Science Publisher, 2002. – Ch. 18. – P. 227–268.

23. Gernat, Ch. Crystalline Parts of Three Different Conformations Detected in Native and Enzymatically Degraded Starches / Ch. Gernat, S. Radosta, H. Anger, G. Damaschun // *Starch/Starke*. – 1993. – Vol. 45. – № 9. – P. 309–314.
24. Gerard, G., Planchot, V., Buleon, A., Colonna, P. *Biopolymers Science: Food and Non Food Applications*. Montpellier, Sept. 28–30, 1998 eds. P. Colonna, S. Guilbert. – Paris: INRA, 1999. – P. 59–63.
25. Soral-Homietana, M., Fornal, J., Wronkowska, M. // *Pol. J. Food Nutr. Sci.* – 1998. – Vol. 7/48. – P. 79–85.
26. Zobel, H.F. Starch Crystal Transformations and Their industrial Importance / H.F. Zobel // *Starch/Starke*. – 1988. – Vol. 40. – № 1. – P. 1–7.
27. Bershtein, V.A., Egorov, V.M. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers. Physics, Chemistry, Analysis, Technology* / eds. T.J. Kemp, E. Horwood. – N.Y. [et al.]. – 1994. – P. 234.
28. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics* / B. Wunderlich. – N.Y.: Academic Press, 1976. – Vol. 2. – P. 282.

STUDYING OF PHASE STRUCTURE THE NATURAL POTATO STARCH

SIMAKOV E.A., MITYUSHKIN A.V., KOSTENKO V.G., LITVJAK V.V.

SUMMARY

The phase structure the natural starch received of 3 grades and 9 hybrids of a potato is investigated. It is established, that on increase of degree of amorphity all studied samples the natural potato starch it is possible to build in the following number: a hybrid 1600-12 – 51,4%, a hybrid 1603-15 – 54,4%, a hybrid 1600-4 – 56,5%, a hybrid 1608-5 – 56,6%, (a grade «Miracle» («Диво»)) and a hybrid 1608-10 – 57,1%), a grade «Bulletin» («Вестник») – 57,6%, a hybrid 1600-7 – 57,7%, a grade «Effect» («Эффект») – 57,8%, a hybrid 1513-4 – 58,0%, a hybrid 1598-14 – 58,7%, a hybrid 1607-3 – 58,9%.

Key words: potato starch, X-ray diffraction analysis, crystallite, amorphity, a potato grade, a potato hybrid

Поступила в редакцию 03.05.2013 г. 2013 г.