

Московский государственный университет пищевых производств

НАУЧНАЯ РАБОТА

на тему: «Исследование крахмала, модифицированного фосфолипидами, методом Лазерного Динамического Светорассеивания»

Автор: Алькилани Худа, студентка 1 курса специальности
«Общественное питание»

Научный руководитель: к.х.н., доцент кафедры Химия
и экотоксикология Корнилов Кирилл Николаевич

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАХМАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОЛИПИДАМИ, МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕИВАНИЯ

Алькилани Худа, Корнилов К. Н.

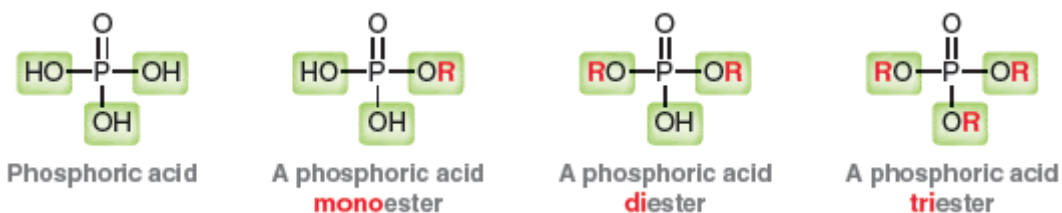
Московский государственный университет пищевых производств

Аннотация: Впервые методом Динамического Лазерного Светорассеивания (ДЛСР) с помощью Лазерного анализатора наночастиц Zetatrac (США) был определён размер молекулярных агрегатов, которые образуются в растворе крахмала, модифицированного реакцией с фосфолипидами. Определена средняя молекулярная масса наночастиц фосфолипидного крахмала, средняя удельная площадь поверхности и дзета-потенциал. Из исследованного крахмал-фосфолипида был получен пищевой продукт, обладающий прекрасными органолептическими свойствами.

Ключевые слова: Динамическое Лазерное Светорассеивание, модифицированные крахмалы, наночастицы, молекулярная масса, дзета-потенциал, фосфолипиды.

Теоретическое введение

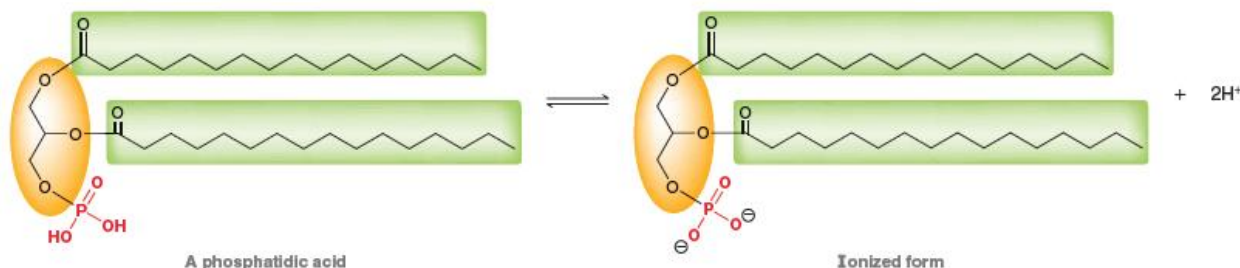
Фосфолипиды – это сложноэфирные производные фосфорной кислоты:



Самыми распространёнными фосфолипидами являются фосфоглицериды.

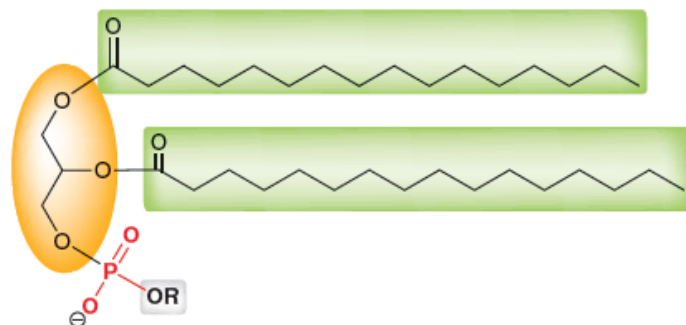
Фосфоглицериды

Фосфоглицериды по своей структуре очень похожи на триглицериды, только один из остатков ВЖК в них заменён на фрагмент фосфорной кислоты. Простейшим примером фосфоглицерида является фосфорный моноэфир, называемый **фосфатидная кислота**:

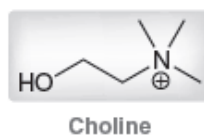
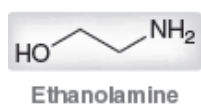


При физиологическом значении pH=7.3 преобладает ионизированная форма фосфатидной кислоты.

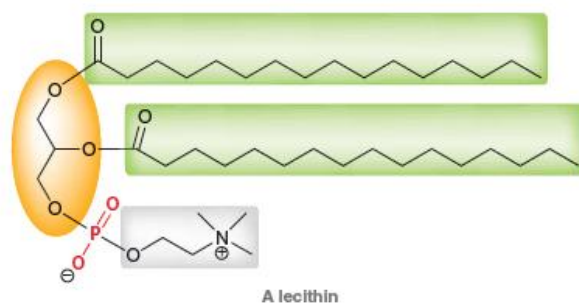
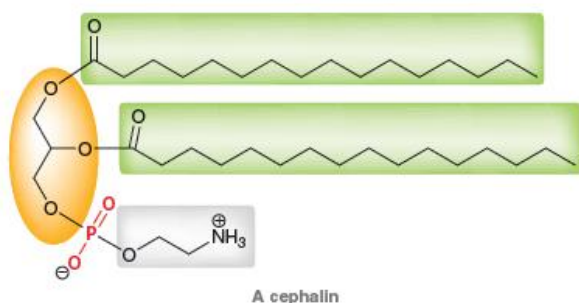
Самыми распространёнными фосфоглицеридами являются диэфиры фосфатидной кислоты:



Виды алкоксидных групп R могут быть самыми разными. Фосфоглицеридные производные этаноламина и холина часто являются составными частями клеточных оболочек животных:



Фосфолипиды, содержащие этаноламин называются **цефалинами**, а содержащие холин – **лецитинами**:



Эти соединения содержат хиральный центр (C2 во фрагменте глицерина) и в основном представляют собой R – конфигурацию. Цефалины и лецитины имеют в составе два неполярных, гидрофобных углеродных фрагмента и одну полярную группу – остаток фосфорной кислоты. Такое строение позволяет им выполнять свои очень важные функции в природе.

Постановка задачи

В 2018 году у фосфолипидов появилось новое применение в пищевой промышленности. С их помощью была проведена химическая модификация крахмала. Данный полисахарид, имея три OH-группы на каждый фрагмент глюкозы, может ацетилироваться с помощью фосфолипидов, фосфорилироваться благодаря их фосфорному фрагменту. А может происходить и то, и другое одновременно.

Как известно, в настоящее время различные химически модифицированные крахмалы очень широко используются в пищевой промышленности. По сравнению с обычным природным крахмалом они имеют ряд преимуществ, например, легче растворяются в холодной или горячей воде, менее подвержены термической деструкции при термообработке. Из модифицированных крахмалов изготавливают майонезы, кетчупы, йогурты, различные пасты, супы, добавляют их в шоколад и другие кондитерские изделия.

В качестве примера можно привести пищевую добавку **E1422** –

ацетилованный дикрахмал адипат, широко используемый в качестве загустителя в молочных продуктах (мороженом, молочных коктейлях).

В связи с широким распространением модифицированных крахмалов и с тенденцией к увеличению их производства и потребления, интересным и актуальным является изучение вопроса не только об их химическом составе, но и о размерах молекулярных агрегатов (или наночастиц), которые такие крахмалы образуют в пищевых продуктах.

Особый интерес в этом отношении представляет собой крахмал, модифицированный добавлением к нему фосфолипидов. Такой вид модификации является ранее нигде не испробованным и не исследованным. Полученный крахмал может обладать одновременно свойствами и полимера-углевода, и фосфолипида. Он может быть легко растворимым одновременно и в холодной воде, и в водно-жировой эмульсии.

Потенциал применения такой пищевой добавки, полученной одновременно из крахмала, и из фосфолипидов, может быть чрезвычайно огромным для пищевой промышленности.

Однако, в связи с тем, что данный пищевой объект был получен менее года назад, то и исследования многих его свойств пока его никем не проводились.

При этом, наряду со стандартным изучением физико-химических свойств фосфолипидного крахмала, очень актуальным является ответ на вопрос – какого размера частицы образует этот крахмал-фосфолипид в водной суспензии.

Самым информативным способом изучения размера наночастиц в растворах и суспензиях является метод Динамического Лазерного Светорассеивания (ДЛС или **Dynamic Lazer Light Scattering – DLS**), позволяющий оптически измерять размер частиц, находящихся в состоянии Броуновского движения. В этом методе лазерный луч проходит через раствор и рассеивается движущимися частицами. После определения характера рассеивания лазерного луча можно определить и размер частиц [1].

С целью определения точного размера наночастиц в водных растворах модифицированных фосфолипидами крахмалов нами был использован инновационный объект **Saucetec 637** – крахмал-фосфолипид, произведённый компанией **Siam Modified Starch (SMS, Тайланд)** из природного крахмала растения **тапиока**. Модификация крахмала тапиоки фосфолипидами производилась неизвестным нам способом, и точный состав модифицированного вещества пока остаётся неизвестным. Однако в будущем мы надеемся раскрыть и этот секрет.

Так же, для сравнения, размеры образуемых частиц в суспензии были определены и для обычного картофельного крахмала.

Для исследования размера молекулярных агрегатов, образуемых крахмалом, мы готовили суспензию с концентрацией 1% по массе в обычной водопроводной воде. Дистиллированная или деионизированная вода нами не использовалась, т.к. не используется она и в пищевой промышленности. Нам важно было изучить возникновение наночастиц в реальных условиях пищевых производств.

Результаты и их обсуждение

Перед началом исследования фосфолипидного крахмала в суспензии необходимо понять его базовые физико-химические характеристики. В проспекте компании Siam Modified Starches указано следующее:

2. PHYSICAL AND CHEMICAL SPECIFICATION

Moisture (%w/w)	13.0 Max
pH	5.0-7.0
Sieve analysis (%w/w)	1.00 Max
Viscosity (BU)	250-400
Sulfur dioxide (ppm)	Less than 10

3. MICROBIOLOGICAL SPECIFICATION

Total plate count (CFU/g)	10,000 Max
Yeast and mold (CFU/g)	100 Max
E.coli (MPN)	Less than 3
Salmonella spp.	Absent

Как мы видим, точный химический состав компанией-производителем не раскрывается.

По внешнему виду объект Saucetec 637 представляет собой мугкий порошок белого цвета со слабым приятным запахом.

В ходе приготовления суспензии в водопроводной воде комнатной температуры он почти полностью растворяется при перемешивании в течении одной минуты.

В суспензии крахмала Saucetec 637 обнаруженные методом DLS наночастицы распределены по размерам следующим образом (Рисунок 1):

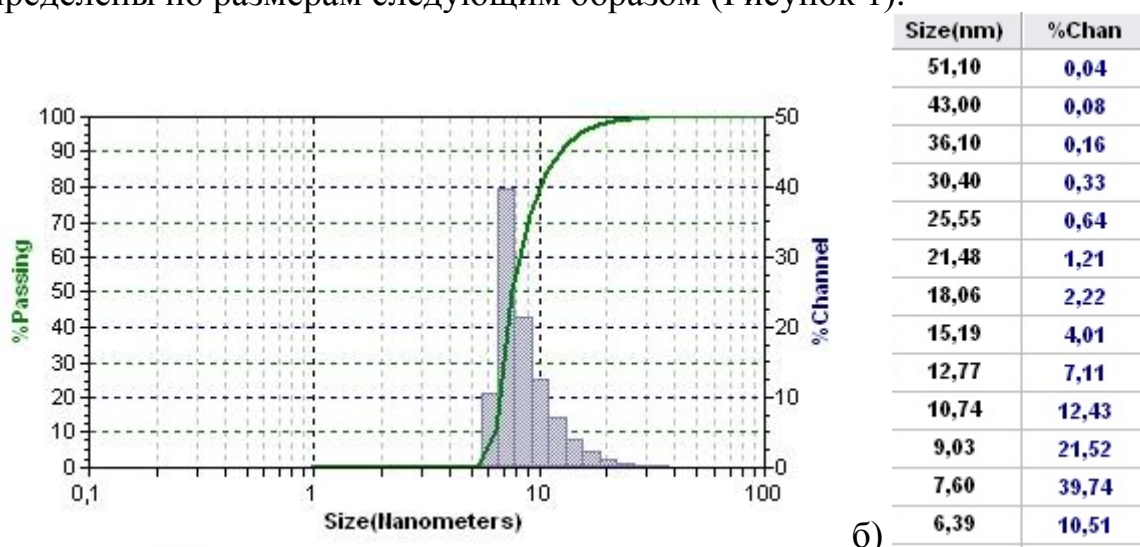


Рисунок 1. Результаты определения размера наночастиц в модифицированном крахмале-фосфолипиде Saucetec 637:

- гистограмма распределения частиц по размерам,
- таблица распределения наночастиц по размерам

Для наглядности распределение наночастиц представлено в виде их абсолютного содержания в процентах. Минимальный размер частицы, как

видно из рисунка, 6.39 нм, а максимальный – 51.10 нм. То есть все обнаруженные молекулярные агрегаты являются истинными наночастицами с размером менее 100 нм, и данный продукт можно смело считать подпродуктом nano-технологий.

Медианный диаметр частиц d_M равен 7.59 нм. Это значит, ровно половина частиц в суспензии меньше это величины и ровно половина – больше её.

Среднечисловой диаметр d_N равен также 7.59 нм, т.к. никаких других наночастиц, кроме указанных в таблице распределения, не обнаружено.

Самыми **распространёнными** в суспензии являются частицы с $d_C = 7.60$ нм (39.7% от всех частиц).

Средняя молярная масса наночастицы $M = 1.77 \cdot 10^5$ г/моль. Это соответствует 1090 остаткам глюкозы, если её принять в качестве элементарного звена полимера. То есть наночастица может быть образована только одной крупной макромолекулой модифицированного крахмала.

По формуле $M = \rho \cdot N_A \cdot (\pi/6) \cdot d_N^3$ можно найти **плотность** наночастиц $\rho = 1.285$ г/см³. Это немного меньше, чем плотность обычного крахмала в 1.5 г/см³.

Средняя удельная поверхность наночастиц $S = 534.7$ м²/г. Таким образом, представленный образец крахмала является мелкодисперсным. Из-за этого растворимость данного вещества выше, чем у обычного, немодифицированного фосфолипидами крахмала.

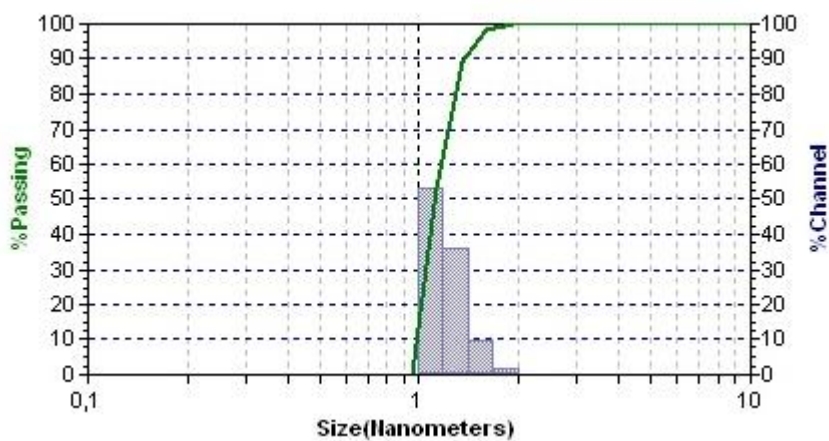
Лазерный анализатор наночастиц Zetatrac позволяет также определять **дзета-потенциал** (ζ) и **средний заряд** наночастиц q (Рисунок 2):

- Zeta Potential -	
Mobility	-1,06u/s/V/cm
Zeta Potential	-13,59 mv
Charge	-0,00074 fC
Polarity	Negative
Conductivity	544 uS/cm

Рисунок 2. Величина дзета-потенциала для наночастиц крахмала Saucetec
637

Величина дзета-потенциала в -13.59 мВ указывает на то, что наночастицы в суспензии достаточно стабильный и не склонны к дальнейшей коагуляции. Средний заряд наночастицы отрицательный и равен $q = - 7.4 \cdot 10^{-16}$ Кл, что соответствует тому, что каждая наночастица носит в среднем 4600 заряженных частиц.

Сравним размер наночастиц в модифицированном фосфолипидами и в обычном е картофельном крахмале (Рисунок 3):



а) **Рисунок 3. Результаты определения размера наночастиц в картофельном крахмале.**

а) гистограмма распределения частиц по размерам. б) таблица распределения наночастиц по размерам

Как видно из представленных рисунков, обычный крахмал характеризуется узко дисперсным распределением частиц по размерам. Минимальный размер частицы 1.13 нм, а максимальный – 1.90 нм. **Медианный диаметр** частиц d_M равен 1.12 нм. **Среднечисловой диаметр** d_N равен 1.04 нм. Самыми **распространёнными** в суспензии являются частицы с $d_C = 1.13$ нм (53.2% от всех частиц). При этом нужно отметить, что обычный картофельный крахмал в воде при температуре эксперимента в 22 °С почти не растворяется, образуя крупные сгустки, плавающие в вязком растворе. Поэтому в жидкости обнаружены только маленькие хорошо растворимые частицы, которые по своей средней **молярной массе** в 467 г/моль соответствуют 2-3 остаткам глюкозы и являются скорее всего хорошо растворимой в воде мальтозой, сопутствующей крахмалу. В области 6 нм обнаружены настоящие наночастицы, образуемые макромолекулами, но их общее содержание составляет всего 0.05% от всех частиц.

Такие данные дают ответ на вопрос – для чего в современной пищевой промышленности применяются модифицированные крахмалы. Если обычный крахмал в холодной воде не растворяется, то модифицированные – или растворяются частично, или полностью (как Saucetec 637), образуя в водной среде молекулярные агрегаты разных размеров.

Дзета-потенциал (ζ) и **средний заряд** наночастиц q обычного картофельного крахмала (Рисунок 4):

- Zeta Potential -	
Mobility	-3,31u/s/V/cm
Zeta Potential	-42,41 mv
Charge	-0,00032 fC
Polarity	Negative
Conductivity	1 384 uS/cm

Рисунок 4. Величина дзета-потенциала для наночастиц картофельного крахмала

В обычной водопроводной воде вещества, выделяющиеся из обычного крахмала, образуют отрицательно заряженные частицы, связанные, видимо, с

наличием в них карбоксильных групп COOH. Действительно, мальтоза является восстанавливающим дисахаридом и при окислении, например, кислородом воздуха, способна образовывать такую группу.

Итоговые данные исследования крахмала-фосфолипида можно представить в виде Таблицы:

Таблица 1.

Обобщённые данные исследования наночастиц крахмалов

Образец	d_M , нм	d_N , нм	d_C , нм	M , г/моль	ρ , г/см ³	S , м ² /г	ζ , мВ	q , Кл
Saucetec 637	7.59	7.59	7.60 (39.7%)	$1.77 \cdot 10^5$	1.285	534.7	- 13.59	$-7.4 \cdot 10^{-16}$

После получения интересных результатов по анализу наночастиц нами был исследован практический вопрос по приготовлению пищевого продукта из нашего крахмала-фосфолипида. Для этого мы воспользовались рецептом, предлагаемым компанией-производителем:

Formulation Guide:

Ingredients	%
Tomato paste (25%)	32.0
Sugar	14.5
Vinegar (5%)	10.0
SAUCETEC 637	2.5
Salt	2.0
Preservative	0.1
Water	40.6

Preparation Steps:

1. Mix all dry ingredients and add to 1 part of the water, and stir in a cooking tank.
2. Blend tomato paste and 2 parts of the water and place into a cooking tank together with vinegar.
3. Heat to 85-90°C for 20-30 minutes while stirring constantly.
4. Cool down and fill into container.

Действительно, в результате эксперимента установлено, что полученный томатный суп обладает прекрасными органолептическими свойствами и отличной консистенцией:



Вывод

В настоящее время, после исследования свойств модифицированного фосфолипидами крахмала, становится понятным, что целесообразно наладить производство этой пищевой добавки и на территории России. Полученный крахмал обладает отличными физико-химическими свойствами, растворяется в холодной водопроводной воде, легко густеет, имеет приятные органолептические свойства и по своему химическому составу совершенно безвреден, т.к. состоит из двух природных компонентов – полисахаридных цепей и фосфолипидов.

Литература

1. P. J. Freud. Nanoparticle Sizing: Dynamic Light Scattering Analysis in the Frequency Spectrum Mode. Application Note. Provided by: Microtrac Inc. Particle Size Measuring Instrumentation. 2011.

Сведения об авторе и научном руководителе НР «Исследование крахмала, модифицированного фосфолипидами, методом Лазерного Динамического Светорассеивания»

Наименование вуза	Московский государственный университет пищевых производств
1 ФИО студента-автора НР	Алькилани Худа
Курс	1
Группа	18-ТПМ-16
Факультет	Институт прикладной биотехнологии имени И.А. Рогова
Сотовый телефон	+79671547900
Электронная почта	hkailani@mail.ru
2 ФИО научного руководителя	Корнилов Кирилл Николаевич
Место работы (факультет, кафедра)	Институт прикладной биотехнологии имени И.А. Рогова, кафедры Химии и экотоксикологии
Должность, уч. степень, уч. звание	Доцент, кандидат химических наук
Телефон	8-926-134-99-53
Электронная почта	kirillkorn1982@gmail.com

Автор НР Алькилани Х.М.

Научный руководитель Корнилов К.Н.

Список трудов

Алькилани Худы, студентки 1 курса, специальности Общественное питание,
МГУПП

№	Наименование работы	Форма работы	Выходные данные	Объём, стр.	ФИО авторов
1	На 1 курсе у студентов ещё нет научных трудов. Они только начинают их писать.				

01.03.2018 Автор: Алькилани Х.А.

Научный руководитель: Керимов К.Н.