

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОБРОБЛЕННЯ КРОХМАЛЮ

Хомічак Л. М., д.т.н, професор,
член-кореспондент НААН, в.о. директора,
<https://orcid.org/0000-0001-9003-0315>

Кузнєцова І. В., с.н.с., д.с.-г.н., к.т.н.,
заст. зав. відділу технології цукру, цукровмісних та інгредієнтів,
<https://orcid.org/0000-0001-8530-2099>

Касамара А. С., пров. інженер, аспірантка
<https://orcid.org/0000-0002-3557-6021>

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2023-20-15>

Предмет. Структуроутворююча здатність суспензій крохмалю різного ботанічного походження залежно від температурного оброблення. **Мета.** Дослідження температурного оброблення крохмалю (кукурудзяного, картопляного і пшеничного). **Методи.** Мікроскопічний, органолептичний та аналітичний. **Результати.** Поєднання технологічних процесів (ретроградація, охолодження або декілька етапів нагрівання і охолодження), що спричинює фізичну модифікацію крохмалю, призводить до підвищення рівня резистентності крохмалю. Враховуючи досвід вчених з дослідження температурних циклів впливу на крохмаль, нами було проведено дослідження зміни структури крохмальних гранул під дією температури. Досліджено зміну швидкості утворення студню/гелю різних ботанічних видів крохмалю залежно від температури і тривалості процесу. Мікроскопічним методом показано зміну структури крохмальних гранул у водному розчині. За набухання збільшується об'єм крохмальної системи, змінюється густина та зростання еластичності утвореного гелю. Показано, що швидкість набухання обумовлена перш за все дифузійною водою в середину утвореного крохмального студню. Відмічено, що з часом та зростанням температури студень збільшується за об'ємом до максимально можливого та утворює щільну гелеподібну консистенцію. Встановлено, що для зернових видів крохмалю, константа швидкості зростає впродовж термічного оброблення. Відповідно, зростає й коефіцієнт дифузії. Для картопляного крохмалю, константа швидкості зростає одразу впродовж 5 хв нагрівання та за збільшення тривалості процесу константа швидкості утворення гелю уповільнюється. Перш за все, картопляні гранули є найбільшими серед інших видів, і відповідно, швидкість утворення студню є більшою. Повільне зростання коефіцієнта дифузії підтверджує дане твердження. **Сфера застосування результатів.** Харчова промисловість, а саме крохмале-патокова галузь.

Ключові слова: крохмальні зерна, резистентний крохмаль, студень/гель, структуроутворююча здатність.

RESEARCH OF TEMPERATURE TREATMENT OF STARCH

Liubomyr Khomichak, D-r of Sc., Engineering, Professor,
Corresponding Member of NAAS, Acting Director
<https://orcid.org/0000-0001-9003-0315>

Inha Kuznietsova, D-r of Sc., Senior Researcher,
Deputy head Department of Sugar Technology, Sugar Products and Ingredients
<https://orcid.org/0000-0001-8530-2099>

Alina Kasamara, Leading specialist, Postgraduate
<https://orcid.org/0000-0002-3557-6021>
Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

<https://doi.org/10.31073/foodresources2023-20-15>

Subject. Structure-forming ability of starch suspensions of different botanical origin depending on temperature treatment. **Purpose.** Study changes of temperature treatment in starch (corn, potato and wheat). **Methods.** Microscopic, organoleptic and analytical. **Research.** The combination of technological

processes (retrogradation, cooling or several stages of heating and cooling), which causes physical modification of starch, leads to an increase in the level of starch resistance. Taking into account the experience of scientists in the study of temperature cycles of influence on starch, we conducted a study of changes in the structure of starch granules under the influence of temperature. The change in the rate of formation of jelly/gel of different botanical starch types studied depending on the temperature and duration of the process. The microscopic method shows the change in the structure of starch grains in an aqueous solution. During swelling, the volume of the starch system increases, the density changes and the elasticity of the formed gel increases. The speed of swelling caused primarily by the diffusion of water into the middle of the formed starch jelly. With time and increasing temperature, the jelly increases in volume to the maximum possible and forms a dense gel-like consistency. Accordingly, for grain types of starch, the rate constant increases during heat treatment. Accordingly, the diffusion coefficient also increases. For potato starch, the rate constant increases immediately during 5 min of heating, and increasing the duration of the process, the rate constant of gel formation slows down. First, potato granules are the largest among other types, and accordingly, the rate of jelly formation is greater. The slow growth of the diffusion coefficient confirms this statement. **Scope of results.** Food retail industry, namely starch and molasses industry.

Key words: Starch grains, resistant starch, jelly/gel, structure-forming ability.

Постановка проблеми. Основним джерелом крохмалю є зернові культури та бульбоплоди. Зокрема, зерна пшениці містять крохмаль до 64%, рису – 75%, кукурудзи – 70%, бульби картоплі – 24%. Як відомо, крохмальні зерна утворюються у певних точках строми пластид шляхом послідовного їх відкладення. Основним ферментом з утворення та формування кристалітів крохмалю є зерноутворююча синтаза (*granule bound synthase* – GBSS). Існує думка, що на поверхні зерен крохмалю у амілози є редукуючий кінчик, а у амілопектину – нередукуючі кінці, які можуть далі розгалужуватися і подовжуватися ферментом гілкоутворюючою синтитазою (*starch branched enzyme* – SBE). Ланцюг амілози подовжується під дією ферменту розчинної крохмальної синтитази (*soluble starch synthase* – SSS). Таким чином, молекули амілози та амілопектину важко сумісні і можуть бути фракціоновані за певних умов [1]. Зерна нативних крохмалів мають кільця росту, які являють собою шари, що чергуються різної щільності, кристалічності та опірності, хімічним і ферментним впливам. Ступінь кристалічності зерен крохмалю знаходиться в межах 14-42% і залежить від співвідношення вмісту амілози та амілопектину. Короткі ланцюги у молекулі амілопектину утворюють подвійні спіралі, які формують кристалічні ламелі (кристаліти). До складу крохмальних зерен крім полісахаридів також входять кремнієва, фосфорна кислоти та інші речовини [2-4]. Вміст амілопектину та амілози в крохмалі обумовлює здатність крохмальних зерен розчинятися при нагріванні з утворенням в'язких колоїдних систем, які називаються клейстерами. Залежно від співвідношення складових дисперсної фази і середовища переходу стану речовини в гелеформу є концентраційною та температурною. Міцність зв'язків у коагуляційній структурі між частинками фази заложитиме від товщини прошарку середовища між частинками. Температурним переходам з стану золя в гель, характерним для розчинів біоколоїдів, відбуваються завдяки конфірмаційним переходам та складних молекулярних перетворень, що мають місце за високих температур. Крохмальні розчини здатні за температур вище ніж 50-60°C збільшувати в'язкість та клейстеризуються. Найбільш повно суть переходу розкривається за вивчення поведінки крохмальних розчинів, залежно від ботанічного походження крохмалю [2, 5].

Модифікація крохмалю дозволяє суттєво змінити його властивості (гідрофільність, здатність до клейстеризації, студнеутворення), а, отже, сформувати властивості заданої спрямованості [6, 7]. Фізична зміна дозволяє отримувати крохмаль із високою здатністю утримувати вологу, що, у свою чергу, надає продукту бажаної консистенції. Клейстеризація крохмалю – це складний процес: спочатку крохмальні зерна набухають, приєднуючи невелику кількість води, потім при підвищенні температури до молекул крохмалю приєднуються молекули води, та відбувається сильне набрякання зерен зі

збільшенням об'єму в сотні разів і підвищенням в'язкості розчину. Набрякання крохмалю відбувається внаслідок розриву водневих зв'язків і гідратації макромолекул полісахаридів. На останній стадії розчинні полісахариди витягуються водою, зерна втрачають форму і перетворюються в мішечки, суспендовані в розчині. Клейстеризація картопляного крохмалю відбувається за температури 55-68°C, кукурудзяного – 64-71°C, пшеничного – 66-86°C [7].

Фізичні методи отримали широке визнання завдяки своїй низькій вартості, безпечності та ефективним характеристикам, оскільки вони є екологічно чистими [8]. Існують різні фізичні модифікації, такі як попередня желатинізація, термічне оброблення, тепловологісна обробка та відпал, два гідротермальні процеси; а нетермічна модифікація включає обробку під високим тиском, мікронізацію, ультразвукову обробку та імпульсне електричне поле [9].

При підвищенні температури відбувається руйнування кристалічної структури крохмалю, що призводить до зростання кількості міжмолекулярних водневих зв'язків. Завдяки зростанню швидкості руху молекул амілози та амілопектину, спостерігається часткове розшарування суспензії, тобто розділення цих молекул на фази. Такий процес супроводжується вилученням амілози з крохмалю [2]. При подальшому нагріванні суспензії (в інтервалі температур 60...100°C) набухання крохмальних зерен прискорюється, а об'єм збільшується в кілька разів. При цьому відбуваються розрив та послаблення деяких водневих зв'язків між крохмальними ланцюгами, які в результаті розсуваються. Це, своєю чергою, призводить до збільшення розмірів крохмального зерна та руйнації його кристалічної структури. Завдяки цьому відбувається спрямоване руйнування глікозидних та інших валентних зв'язків, з'являються нові карбонільні групи, виникають внутрішньо- та міжмолекулярні зв'язки [8-10].

Гідротермічні обробки впливають на засвоюваність отриманого модифікованого крохмалю: за рахунок утворення крохмалю, що повільно засвоюється (SDS) і резистентного крохмалю (RS) і зниження швидкозасвоюваного крохмалю (RDS). Таким чином, застосування в харчових продуктах може бути спрямоване на людей з хронічними захворюваннями, такими як діабет, серед інших серйозних проблем зі здоров'ям [10]. Цим змінам засвоюваності крохмалю в основному сприяють порушення структури крохмалю, що збільшують доступність молекулярних ланцюгів крохмалю для амілолітичної дії [11, 12]. Отже, дослідження термічного оброблення крохмальних суспензій є актуальним напрямом розвитку виробництва лінійки резистентних видів крохмалю.

Метою роботи є дослідити температурне оброблення крохмалю (кукурудзяного, картопляного і пшеничного).

Методи та методика досліджень. Використовували нативні крохмалі різних ботанічних видів: кукурудзяний (виробник – ВАТ "Дніпровський крохмалепатоковий комбінат"(Україна)), картопляний (виробник – ТОВ «Крохмалепродукт») та пшеничний (виробник – Viresol, Угорщина). Готували 35% крохмальні суспензії та нагрівали. Зміну структури гранул крохмалю контролювали за допомогою мікроскопу за температур, °C: 20, 60, 80, 100, 120, 140 і 160.

Задля вибору кращого режиму температурного оброблення крохмальної суспензії вивчали зміну структури студню залежно від температурного впливу. Крохмальні суспензії нагрівали до температури 120°C та 160°C, температурне оброблення проводили впродовж 5 хв та охолоджували до 60°C в обох випадках. Досліджували застосування циклічного термічного оброблення: 120 → 60 → 120 → 60 та 160 → 60 → 160 → 60. За визначенням об'єму утвореного студню/гелю розраховували константу швидкості набухання та коефіцієнт дифузії. Вимірювання проводили в троекратній повторюваності.

Предмет досліджень – структуроутворююча здатність суспензій крохмалю різного ботанічного походження залежно від температурного оброблення.

Результати досліджень. Поєднання технологічних процесів (ретроградація, охолодження або декілька етапів нагрівання і охолодження), що спричинює фізичну модифікацію крохмалю, призводить до підвищення рівня резистентності крохмалю [3]. Враховуючи, досвід вчених з дослідження температурних циклів впливу на крохмаль [5], нами було проведено дослідження зміни структури крохмальних гранул під дією температури.

Суспензію крохмалю кукурудзяного нагрівали до 160°C, і фіксували зміну структури гранул починаючи з кімнатної температури 20°C (рис. 1).

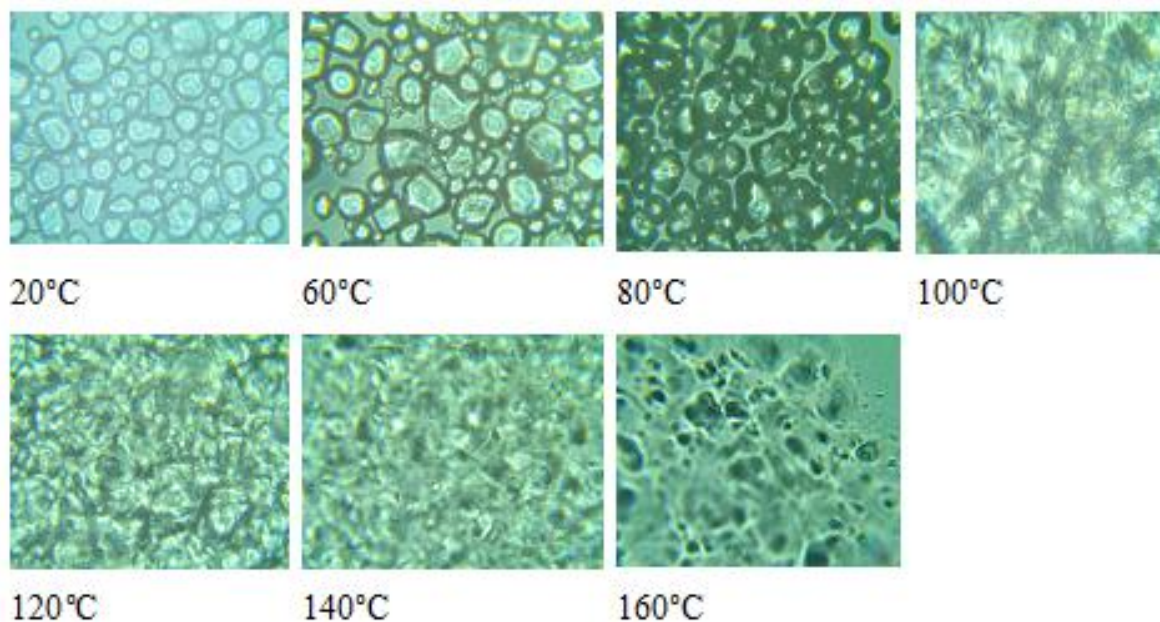


Рис. 1. Мікрофотографії зміни структури гранул крохмалю кукурудзяного за нагрівання (100×10)

Якщо за кімнатної температури гранули крохмалю кукурудзяного мали чітку форму із злегка розмитими межами, то з нагріванням до температур 60 і 80°C відмічено набухання гранул із частковою втратою меж. За температури 100°C утворюється гель, і гранули втрачають власні межі, утворюючи однорідну систему. За нагрівання до 120 і 140°C структура гелю зміцнюється, утворюючи щільну та компактну структуру. В той час як за 160°C утворюється міцний гель з крихкими частками.

Досліджуючи температурний вплив на гранули крохмалю пшеничного (рис. 2) відмічено зовсім іншу поведінку. Зокрема, якщо за кімнатної температури гранул крохмалю пшеничного мають чітку форму, яка майже не змінюється за нагрівання до 60°C, то за нагрівання до 80°C майже розчиняються, утворюючи дрібнодисперсну структуру.

За нагрівання до 100°C крохмаль пшеничний швидко втрачає вологу, і вже при 140°C утворюються дрібні сухі гелеподібні частки. Подальше нагрівання призводить до повної ретроградації крохмальних гранул.

Гранули крохмалю картопляного (рис. 3) виявляють розчинну здатність за кімнатної температури та за нагрівання до 60°C.

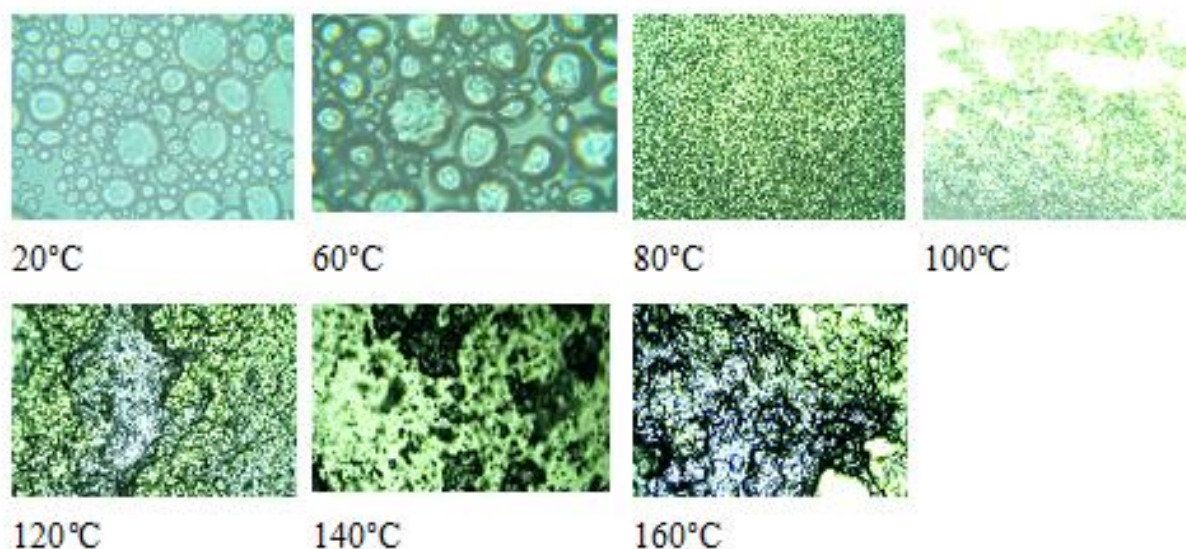


Рис. 2. Мікрофотографії зміни структури гранул крохмалю пшеничного за нагрівання (100×10)

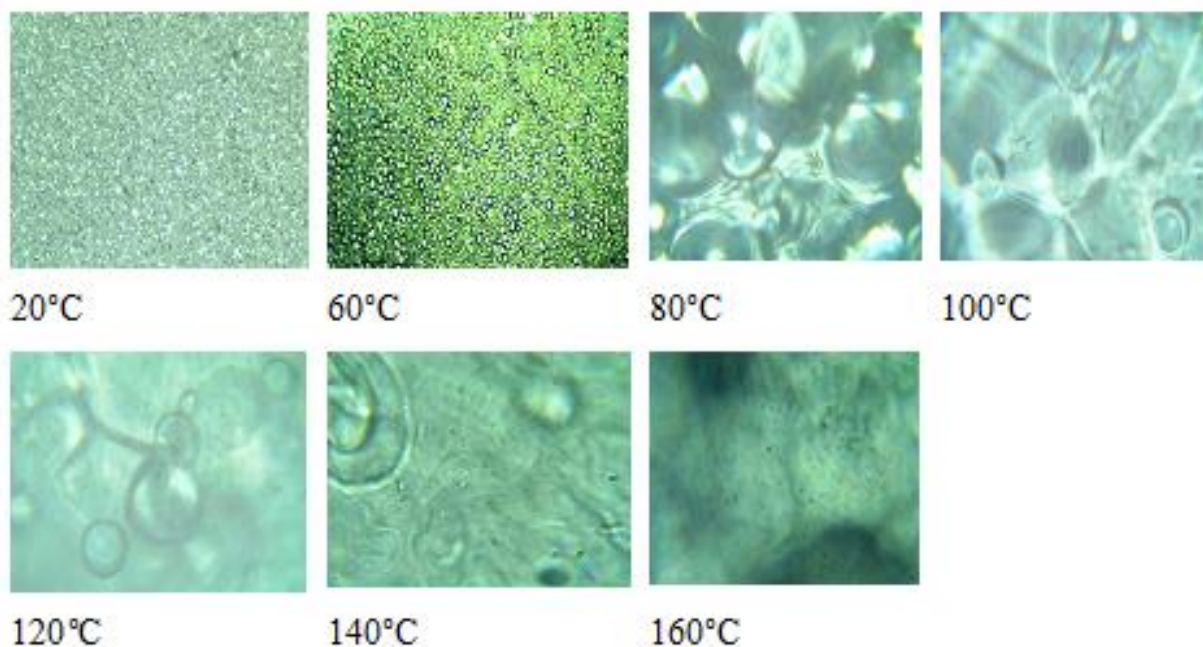


Рис. 3. Мікрофотографії зміни структури гранул крохмалю картопляного за нагрівання (100×10).

За подальшого нагрівання до 80°C гранули укрупнюються та набухають. За нагрівання до 100°C гранули картопляного крохмалю частково втрачають межі та майже повністю за температури 120°C. Подальше нагрівання сприяє утворенню щільної гелевої структури.

За температури 80-100°C відбувається диспергування (руйнування) крохмальної речовини до колоїдного стану. Процес йде тим інтенсивніше, чим вище температура і циклічність нагрівання.

Дослідження зміни структури крохмальних суспензій різних видів крохмалю залежно від температурного режиму оброблення та застосування циклічності представлено в табл. 1.

Вплив температури на суспензії ріхних видів крохмалю

Вид крохмалю	Режим температурного оброблення, °C	Зміна структури крохмальної суспензії
Кукурудзяний	50-60	Об'ємна консистенція крохмальної суспензії з частковим розшаруванням
	80	Утворення студню м'якого за консистенцією
	100	Гарна студнеутворююча здатність міцної структури
	120	Гель міцної структури
	140	
	160	Гель з розтріснутою поверхнею
	120 → 60 → 120 → 60	Гель міцної м'якої консистенції
	160 → 60 → 160 → 60	Гель з щільною компактною структурою
Картопляний	50-60	Об'ємна консистенція крохмальної суспензії
	80	Гарна студнеутворююча здатність міцної структури
	100	
	120	Гель міцної структури
	140	
	160	
	120 → 60 → 120 → 60	Гель міцної м'якої консистенції
	160 → 60 → 160 → 60	Гель з щільною та міцною компактною структурою
Пшеничний	50-60	Об'ємна консистенція крохмальної суспензії з частковим розшаруванням
	80	Утворення студню м'якого за консистенцією
	100	Гарна студнеутворююча здатність
	120	Гель міцної структури
	140	
	160	Гель з розтріснутою поверхнею
	120 → 60 → 120 → 60	Гель міцної м'якої консистенції
	160 → 60 → 160 → 60	Гель з щільною компактною структурою

При нагріванні в крохмальній суспензії утворюється тривимірна сітка, яка утримує більше води. В середині клітини крохмальні зерна тісно стикаються один з одним, накладаються один на одного, а полісахариди скріплюють систему і набувають певної міцності. При охолодженні міцність системи зростає. Це типова форма переходу розчинених крохмальних полісахаридів в у нерозчинну форму в результаті їх агрегації при охолодженні і зберіганні продукції. Утворений крохмальний гель втрачає еластичність, стає більш щільним, твердим; відбувається відділення води. У крохмальному клейстері ретроградації піддається, в основному, амілоза. Глибина процесу залежить від температури, концентрації, природи крохмалю, тривалості температурного оброблення. Дія високих температур призводить не лише до зневоднення, але й до часткового розкладання полісахаридів. Утворюється міцний щільний гель, який унеможливує подальше його застосування. Таким чином, для багатоциклічного температурного оброблення крохмальної суспензії верхня температурна межа не повинна перевищувати 120°C. Розрахунок константи швидкості набухання та коефіцієнт дифузії представлено в таблиці 2.

За набухання збільшується об'єм крохмальної системи, і у подальшому – утворення гелю/студню. Швидкість набухання обумовлена перш за все дифузії води в середину утвореного крохмального студню.

Зміна константи швидкості та коефіцієнту дифузії видів крохмалів за температурного оброблення

Тривалість температурного оброблення, хв	Вид крохмалю					
	кукурудзяний		картопляний		пшеничний	
	К	D, см ² /с	К	D, см ² /с	К	D, см ² /с
5	0,021	0,084	0,103	0,721	0,021	0,084
10	0,051	0,359	0,092	0,824	0,023	0,115
15	0,046	0,368	0,081	0,840	0,062	0,430
20	0,102	1,020	0,081	0,840	0,136	1,360

З тривалістю та зі зростанням температури студень збільшується за об'ємом та утворює щільну гелеподібну консистенцію. Відповідно, для зернових видів крохмалю, константа швидкості зростає впродовж термічного оброблення. Також зростає й коефіцієнт дифузії для зернових видів крохмалю на 15-20%. Для крохмалю картопляного, константа швидкості зростає одразу впродовж 5 хв нагрівання та зі збільшенням тривалості процесу константа швидкості утворення гелю уповільнюється. Перш за все, гранули крохмалю картопляного є найбільшими серед інших видів, і відповідно, швидкість утворення студню є більшою. Повільне зростання коефіцієнта дифузії з 0,721 до 0,840 см²/с підтверджує дане твердження.

Висновки. Досліджено зміну швидкості утворення студня / геля різних ботанічних видів крохмалю залежно від температури і тривалості процесу. Мікроскопічним методом показано зміну структури гранул крохмалю різних видів у водному розчині. Встановлено, що для зернових видів крохмалю, гранули яких дрібніші, константа швидкості зростає на 15-20% залежно від тривалості температурного оброблення. Для крохмалю картопляного, константа швидкості зростає одразу впродовж 5 хв нагрівання та із збільшенням тривалості процесу константа швидкості утворення гелю уповільнюється. Перш за все, гранули крохмалю картопляного є найбільшими серед інших видів, і відповідно, швидкість утворення студню є більшою. Повільне зростання коефіцієнта дифузії з 0,721 до 0,840 см²/с підтверджує дане твердження.

Бібліографія

1. Бухкало С. І. Можливості розвитку технологій модифікованих крохмалів. Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». Серія: Інноваційні 92 дослідження у наукових роботах студентів. 2019. № 21 (1346). С. 84-92. <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2019.21.13>.
2. Eliasson A. C. Starch in food. Structure, function and applications. Woodhead Publishing Limited. 2004. 233 p.
3. Hongsheng Liu, Long Yu, Ling Chen, Lin Li. Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 69. p. 756–762.
4. Wajira S. Ratnayake, David S. Jackson. A new insight into the gelatinization process of native starches. Carbohydrate Polymers. 2007. Vol. 67. p. 511–529.
5. Masakuni Tako, Yukihiro Tamaki, Teruko Konishi, Kiyoshi Shbanuma, Isao Hanashiro, Yasuhito Takeda. Gelatinization and retrogradation characteristics of wheat (Rosella) starch. Food Research International. 2008. Vol. 41. P. 797–802.
6. Blazek J., Copeland L. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. Carbohydrate Polymers. 2008. V. 71. P. 380–385.
7. Galliard, T., Bowler, P. Morphology and composition of starch. In: Galliard, T., (Ed.), Starch: Properties and Potential. Wiley, Chichester. 1987. 5578. 14.
8. Richard F. Tester, John Karkalas, Xin Qi. Starch-composition, fine structure and architecture Journal of Cereal Science. 2004. Volume 39, Issue 2, P. 151–165.
9. Sneh Punia. Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic – A review. International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 144. P. 578–585. <https://doi.org/10.3390/foods10071609>.

10. Wenwen Yu, Keyu Tao, Robert G. Gilbert. Improved methodology for analyzing relations between starch digestion kinetics and molecular structure. *Food Chemistry*. 2018. Vol. 264. P. 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.049>.

11. Potoroko I. Y., Ruskina A. A. Modeling of potato convenience of exposure effects of ultrasound. *Solid State Phenomena*. 2016. P. 697–702. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.697>.

12. Swinkels J. J. M. Composition and Properties of commercial Native Starches. *Starch/Starke*. 1985. V. 37. P. 1–5.

References

1. Bukhhalo S. I. (2019). *Mozhlyvosti rozvytku tekhnolohii modyfikovanykh krokhmaliv*. [Possibilities of technology development of modified starches.]. *Visnyk Natsionalnoho Tekhnichnoho Universytetu «KhPI»*. Seriya: Innovatsiini 92 doslidzhennia u naukovykh robotakh studentiv. № 21 (1346). P. 84-92 <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2019.21.13>. [in Ukrainian].

2. Eliasson A. C. (2004). *Starch in food. Structure, function and applications*. Woodhead Publishing Limited. 233 p.

3. Hongsheng Liu, Long Yu, Ling Chen, Lin Li. (2007). Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 69. p. 756-762.

4. Wajira S. Ratnayake, David S. Jackson. (2007). A new insight into the gelatinization process of native starches. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 67. p. 511-529.

5. Masakuni Tako, Yukihiro Tamaki, Teruko Konishi, Kiyoshi Shbanuma, Isao Hanashiro, Yasuhito Takeda. (2008). Gelatinization and retrogradation characteristics of wheat (Rosella) starch. *Food Research International*. Vol. 41. P. 797-802.

6. Blazek J., Copeland L. (2008). Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. *Carbohydrate Polymers*. V. 71. P. 380–385.

7. Galliard, T., Bowler, P. (1987). Morphology and composition of starch. In: Galliard, T., (Ed.), *Starch: Properties and Potential*. Wiley, Chichester, 5578. 14.

8. Richard F. Tester, John Karkalas, Xin Qi (2004) Starch-composition, fine structure and architecture *Journal of Cereal Science*. Volume 39, Issue 2, March 2004, Pages 151-165.

9. Sneh Punia. (2020). Barley starch modifications: Physical, chemical and enzymatic – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 144. P. 578-585. <https://doi.org/10.3390/foods10071609>.

10. Wenwen Yu, Keyu Tao, Robert G. Gilbert (2018). Improved methodology for analyzing relations between starch digestion kinetics and molecular structure. *Food Chemistry*. Volume 264, 30 October 2018, Pages 284-292. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.049>.

11. Potoroko I. Y., Ruskina A. A. (2016). Modeling of potato convenience of exposure effects of ultrasound. *Solid State Phenomena*. P. 697–702. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.697>

12. Swinkels J. J. M. (1985). Composition and Properties of commercial Native Starches. *Starch/Starke*. V. 37. P. 1–5.