

ВИЗНАЧЕННЯ УМОВ ТЕРМІЧНОГО ОБРОБЛЕННЯ ПШЕНИЧНОГО КРОХМАЛЮ НА ЯКІСТЬ ОТРИМАНОГО РЕЗИСТЕНТНОГО КРОХМАЛЮ

Кузнєцова І. В., с.н.с., д.с.-г.н.,
завідувачка відділу технології цукру, цукропродуктів та інгредієнтів,
<http://orcid.org/0000-0001-8530-2099>

Касамара А. С., науковий співробітник
<https://orcid.org/0000-0002-3557-6021>

Інститут продовольчих ресурсів НААН, м. Київ, Україна

<https://doi.org/10.31073/foodresources2024-22-10>

Предмет. Технологія крохмалю пшеничного резистентного. **Мета.** Дослідження процесу температурного оброблення пшеничного крохмалю для підвищення його резистентності. **Методи.** Фізико-хімічний та аналітичний. **Результати.** Глибина процесу залежить від температури, концентрації, тривалості температурного оброблення. Зокрема, застосування сухого температурного оброблення на першому етапі нагрівання до 120°C з охолодженням та нагріванням в звичайних умовах і охолодженням призводить не лише до зневоднення, але й до часткового розкладання полісахаридів. При сухому температурному обробленні процес утворення гелю та студня значно пришвидшується і утворюються міцніші структури, що ускладнює подальше його застосування. Результати показують, що проведення температурного оброблення знижує значення водопоглинальної здатності (WAC), що свідчить про компактність гелевої структури за відпалу. Внаслідок відпалу відбувається так зване «зшивання» та утворення нових зв'язків в молекулах крохмалю і приводить до перегрупування молекул крохмалю. Це призводить до зниження значення WAC крохмалю. Всі зразки ретроградованого крохмалю мають вищий показник ОАС, ніж нативний. Набухаюча здатність ретроградованого крохмалю зростає, що пов'язано з концентрацією амілози в крохмалі. Температурне оброблення призводить до зростання й індексу розчинності (IC) крохмалю також підвищується, що відбувається внаслідок руйнування молекул крохмалю. Прозорість розчинів ретроградованого крохмалю значно збільшилася порівняно з нативним. Збільшення прозорості знижує каламутність розчину. Резистентність отриманих зразків відповідає нормованому і становлять 60-69%. **Сфера застосування результатів.** Харчова промисловість, а саме крохмале-паточкова галузь.

Ключові слова: часточки, суспензія, крохмаль, резистентність, температурне оброблення.

DETERMINATION OF CONDITIONS OF THE HEAT TREATMENT OF WHEAT STARCH ON THE QUALITY OBTAINED RESISTANT STARCH

Inha Kuznietsova, D-r of Sciences, Senior Researcher,
Head Department of Sugar Technology, sugar products and ingredients
<http://orcid.org/0000-0001-8530-2099>

Alina Kasamara, Researcher,
<http://orcid.org/0000-0002-3557-6021>
Institute of Food Resources of NAAS, Kyiv, Ukraine

Subject. Technology of starch wheat resistant. The purpose of the work is to study the process of temperature treatment of wheat starch to increase its resistance. **Methods.** Physico-chemical and analytical. **Results.** The depth of the process depends on the temperature, concentration, duration of heat treatment. In particular, the use of dry heat treatment at the first stage of heating to 120°C with cooling and heating under normal conditions and cooling leads not only to dehydration, but also to partial decomposition of polysaccharides. During dry heat treatment, the process of gel and jelly formation significantly accelerated and stronger structures formed, which complicates its further use. The results show that heat treatment reduces the value of water absorption capacity (WAC), which indicates the compactness of the gel structure during annealing. As result of annealing, the so-called "cross-linking" and the formation of new bonds in starch molecules occurs and leads to the rearrangement of starch molecules. This leads to a decrease in the WAC value of the starch. All retrograded starch samples have a higher OAC index than native starch. The swelling capacity of retrograded starch increases, which related to the concentration of amylose in starch. Temperature treatment leads to an increase in the

*solubility index (IS) of starch as well, which occurs due to the destruction of starch molecules. The transparency of solutions of retrograded starch increased significantly compared to native starch. Increasing the transparency reduces the turbidity of the solution. The resistance of the obtained samples corresponds to the norm and is 60-69%. **Scope of results.** The food industry, namely the starch-molasses industry.*

Key words: particles, suspension, starch, resistance, temperature treatment.

Постановка проблеми. Останнім часом все більше зростає зацікавлення до вивчення процесу отримання та виробництва резистентного крохмалю. Описати процес фізичної модифікації можливо використавши сучасні уявлення та знання щодо зміни структури крохмальної гранули за зміни температурного режиму. Модифікація крохмалю здійснюється за дії температури, реагенту або ферментного препарату. Способом модифікації для отримання резистентного крохмалю групи RS3 є термічне оброблення, за якого крохмальні гранули набухають і досягають піку значення в'язкості. Після термічного нагрівання здійснюють швидке охолодження, що призводить до часткової ретроградації крохмальних гранул та утворення розпушеної структури. На думку американських вчених [1] завдяки використанню декількох циклів «нагрівання – охолодження» отримують ретроградований крохмаль з максимальним ступенем ретроградації за температур 121 і 134°C. Зниження температури процесу сушіння до 60-65°C між двома температурними максимумами сприяє додатковій ретроградації крохмальних гранул, що створює термічну циклічність процесу.

Початкова температура для процесу ретроградації для гранул крохмалю типу А аналогічна типу В [2], проте максимальна температура – вище для дрібних фракцій гранул. Гранули крохмалю з молекулами амілопектину, що мають невеликі розгалужені ланцюги, мають діапазон температур ретроградації [3]. За високого вмісту амілози подвійні спіралі застосовують високі температури і енергії для розупорядкування [4]. Час клейстеризації для різних крохмалів, таких як воскоподібний ячмінний, кукурудзяний і картопляний крохмалі, нижче, ніж у їх аналогів із звичайного крохмалю. Час клейстеризації звичайного картопляного крохмалю, навпаки, вище, ніж у воскоподібних крохмалів з кукурудзи або ячменю чи рису. Отже, тривалість клейстеризації крохмалю з вищим вмістом амілопектину є нижчою. Проте не існує певної кореляції із співвідношенням амілоза-амілопектин [5], оскільки на час ретроградації впливає тільки розмір гранул крохмалю. Процес подрібнення зменшує розмір частинок, пошкоджуючи гранули крохмалю, що приводить до збільшення здатності до ретроградації та скорочення часу. В результаті гранули крохмалю, які досягають меншого діаметру, демонструють вищу здібність до ретроградації, як наприклад, гранули пшеничного крохмалю. Водночас, пори і канали гранул підсилюють їхню здатність до гідратації, набухання і ретроградації [6].

На структуру гелю крохмалю значний вплив має співвідношення α -1,4- та α -1,6- зв'язків [7]. Після охолодження звичайний крохмаль дає тверді гелі, тоді як крохмаль з низьким вмістом амілози дає м'які гелі. Ліпіди і інші компоненти роблять мають вплив на стабільність гелю [7]. Утворення стабільних гелів ускладнене, коли молекулярна маса амілопектину досить мала, а його розгалужені ланцюги дуже довгі, як у амілози, або дуже короткі [8]. Отже, характеристики і кількість амілози та амілопектину в крохмалі впливають на здатність утворювати міцні, когезивні і гнучкі гелі. Амілопектин впливає на прозорість гелю, а амілоза сприяє низькому відсотку пропускання [9]. Ще одним ефектом амілози при отриманні гелів є продуктивність, яку представляє крохмаль в процесі релаксації стресу, якому він піддається. Крохмаль з низьким вмістом амілози має гель в'язкопружного типу, порівняно з нормальним крохмалем, тоді як воскоподібний крохмаль поводить себе як в'язкопружна рідина без міжмолекулярних зв'язків [8]. Структура гелю може бути зруйнована [10] у термічному процесі через «плавлення» кристалічної області молекул амілопектину в набряклих частинках або втрати взаємодії між

частинками в мережі. Крім того, на ретроградацію може також вплинути процес поведження із зернами [11]. Як сила різання, так і локальний нагрів під час подрібнення можуть сприяти ретроградації молекул крохмалю [8]. Отже, для отримання резистентного крохмалю пшеничного важливим є підбір режиму температурної модифікації, який забезпечить задані фізико-хімічні властивості.

Предмет досліджень: показники якості крохмалю пшеничного нативного та модифікованого резистентного. **Об'єкт досліджень:** технологія крохмалю пшеничного резистентного. **Метою роботи** є дослідження процесу температурного оброблення пшеничного крохмалю для підвищення його резистентності.

Методи досліджень. Основними показниками якості є: вологість (не більше 14%, метод визначення CML116: 4 год, 130°C), pH 5.0–7.0 (метод визначення CML100A: 20% водна суспензія), резистентність 40–75% (метод визначення CML623B: AOAC 991.43 суха основа). Отримані зразки резистентного пшеничного крохмалю аналізували на водопоглинальну здатність (WAC) [12, 13], жиропоглинальну здатність (OAC) [12], набухаючу здатність (SC) [14], індекс розчинності (WSI) [12], ступінь прозорості [15]. Резистентність визначали за методикою AOAC Official Method 991.43 Total, Soluble, and Insoluble Dietary Fibre in Foods. Дослідження проводили в трьократній повторюваності.

Результати та обговорення. Досліджуючи температурний вплив на гранули крохмалю пшеничного відмічено [16], що 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, при 140°C – утворюються дрібні сухі гелеподібні частки з повною ретроградацією крохмальних гранул. Процес йде тим інтенсивніше, чим вище температура і циклічність нагрівання.

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 [11]. При охолодженні міцність системи зростає. Це типова форма переходу розчинених крохмальних полісахаридів у нерозчинну форму в результаті їх агрегації при охолодженні і зберіганні продукції [17]. Дослідження зміни структури крохмальних суспензій різних способів температурного оброблення крохмалю представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив температури на суспензії пшеничного крохмалю

Режим температурного оброблення, °C	Зміна структури крохмальної суспензії	
	за нагрівання	відпалювання та нагрівання
120 → 60 → 120 → 60	Гель міцної м'якої консистенції	Гель з щільною компактною структурою
160 → 60 → 160 → 60	Гель з щільною компактною структурою	Гель з розтріснутою поверхнею

Утворений крохмальний гель втрачає еластичність, стає більш щільним, твердим; відбувається відділення води. Глибина процесу залежить від температури, концентрації, тривалості температурного оброблення. Зокрема, застосування сухого температурного оброблення на першому етапі нагрівання до 120°C з охолодженням та нагріванням в звичайних умовах і охолодженням призводить не лише до зневоднення, але й до часткового розкладання полісахаридів. При сухому температурному обробленні процес утворення гелю та студня значно пришвидшується і утворюються міцніші структури, що ускладнює подальше його застосування. Таким чином, для багатоциклічного температурного оброблення крохмальної суспензії верхня температурна межа не повинна перевищувати 120°C.

З тривалістю та із 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%.

Відокремили перспективний зразок ретроградованого пшеничного крохмалю та проаналізували на основні технологічні показники (табл. 2). Порівняння (контроль) здійснювали з нативним пшеничним крохмалем.

Таблиця 2

Технологічні властивості резистентного пшеничного крохмалю

Параметр	Контроль	Дослідний зразок	
		Сухе температурне оброблення	без
Водопоглинальна здатність (WAC), г/г	1,44	1,16	1,56
Жиропоглинальна здатність (OAC), г/г	1,03	1,099	1,093
Показник розчинності (SI), г/г	0,104	0,155	0,171
Набухаюча здатність (SC), г/г	3,05	4,84	4,98
pH	6,5	6,5	6,5
Ступінь прозорості, %	1,97	1,95	1,95

Результати показують, що проведення температурного оброблення знижує значення водопоглинальної здатності (WAC), що свідчить про компактність гелевої структури за відпалу. Збільшення WAC ретроградованого крохмалю без проведення сухого температурного оброблення відбувається завдяки процесу деполімеризації, що відбувається внаслідок збільшення кількості простих цукрів, що здатні поглинати воду на своїй поверхні. Внаслідок відпалу відбувається так зване «зшивання» та утворення нових зв'язків в молекулах крохмалю і приводить до перегруповання молекул крохмалю. Це призводить до зниження значення WAC крохмалю.

Здатність поглинання жирових речовин змінюється з часом. Проте всі зразки ретроградованого крохмалю мають вищий показник OAC, ніж нативний. Збільшення OAC може бути пов'язане з розпадом гранул крохмалю, що призводить до зростання кількості нових зв'язків, і відповідно, площі поверхні.

Набухаюча здатність ретроградованого крохмалю зростає, що пов'язано з концентрацією амілози в крохмалі. SC є функцією крохмалю, залежною від води; набухання молекул крохмалю збільшується при збільшенні кількості поглиненої води. Температурне оброблення призводить до зростання й індексу розчинності (IC) крохмалю також підвищується, що відбувається внаслідок руйнування молекул крохмалю.

Прозорість розчинів ретроградованого крохмалю значно збільшилася ($p = 0,05$) в порівнянні з нативним. Збільшення прозорості знижує каламутність розчину. Гідроксильні групи привертати молекули води для утворення водневих зв'язків в гранулах крохмалю і збільшували прозорість крохмалю.

Отриманий ретроградований пшеничний крохмаль – це однорідний сипкий порошок білого кольору має pH (20% водної суспензії) 6,5. За значенням резистентності (табл. 3) відмічено перевагу звичайного температурного оброблення крохмальної суспензії.

Таблиця 3

Резистентність пшеничного крохмалю

Найменування	Масова частка вологи, %	Резистентність (в перерахунку на CP), %
Звичайний пшеничний крохмаль	9,6	8,2
Резистентний пшеничний крохмаль 1	8,7	68,9
Резистентний (з сухим температурним обробленням) пшеничний крохмаль 2	7,0	59,9

Отже, спосіб сухого температурного оброблення потребує більших досліджень з корегуванням температурної циклічності. Отримані зразки резистентного пшеничного крохмалю відповідаю діючим вимогам якості в країнах ЄС [18].

Висновки

1. Обґрунтовано вплив температурного оброблення на структуру гелю/студню пшеничного крохмалю. Показано, що спосіб сухого температурного оброблення створює зшиті вуглеводні системи, що відповідно, не дозволяє використовувати температуру більше 120°C.

2. Досліджено сучасні методики з визначення показників якості модифікованого крохмалю та відпрацьовано в лабораторних умовах.

3. Досліджено властивості отриманих зразків резистентного крохмалю та визначено, що за показниками водопо- і маслопоглинальної здатності, ступеня набухання, індексу розчинності та розорості, значно переважають за нативний пшеничний крохмаль. Резистентність отриманих зразків відповідає нормованим і становлять 60-69%. Такий модифікований крохмаль з кращими структурними та гідратаційними властивостями більше підходять за застосування в харчовій галузі, ніж нативний, як згущувач і маслопоглинаючого агенту.

Бібліографія

1. Leszczynski W. Department of Food Storage and Technology. Wroclaw, Poland. 2004. 13/54. P. 37–50.
2. Pan D. D, Jane J. Biomacromolecules. The internal structure of normal corn starch granules determined by the chemical surface method of gelatinization, Food hydrocolloids. 2000. 1. 126–132.
3. Gira B. P, Nelson J. E, Souza E., Huber K. C. Composition and properties of A- and B-type starch granules of wild, partially waxy and waxy soft wheat. Cereal Chemistry. 2006. 83(5), 551–557.
4. Ao Z., Jain J. Characterization and modeling of a- and b-granulated starches of wheat, triticale and barley. Hydrocarbon polymers. 2007. 67. 46–55.
5. Sun S., Sun Z., Saleh A. S., Zhao K., Ge S., Shen H., Li V. (2021). Understanding the granule, block, crystal and molecular structure of normal and waxy A- and B-starch granules of wheat. Food hydrocolloids. 2021. 121. 1070. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107034>
6. Nadikha M. N, Fazila A., Bhat R., Karim, A. A. Comparative sensitivity of sago, potato and corn starches to alkali treatment. Food Chemistry. 2010. 121(4), 1053–1059.
7. Tan H., Watanabe K., Mitsunaga T. Structure and functionality of large, medium and small starch granules in normal and waxy endosperm of barley. Hydrocarbon Polymers. 2002. 49(2), 217–224.
8. Tan H., Mitsunaga T., Kawamura Y. Relationship between functionality and structure of barley starch. Hydrocarbon polymers. 2004. 57. 145–152.
9. Maly S., Karam L.B., Pereira R.L., Grossmann MVE. The relationship between the composition and physical and chemical properties of starches and the characteristics of their films. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2004. 52. 7720–7725.
10. Kaur L., Singh J., Singh H., McCarthy O.J. Interaction between starch and cassia gum: microstructure and rheology studies. Food Chemistry. 2008. 111(1), 1–10.
11. Ratnayake W.S., Jackson D.S. A new insight into the gelatinization process of native starches. Carbohydr. Polym. 2007. 67. 511–529.
12. Jaddu S., Pradhan R. C., Dwivedi M. Effect of multipin atmospheric cold plasma discharge on functional properties of little millet (*Panicum miliare*) flour. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2022. 77. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102957>
13. Kalaivendan R. G. T., Mishra A., Eazhumalai G., Annapure U. S. Effect of atmospheric pressure non-thermal pin to plate plasma on the functional, rheological, thermal, and morphological properties of mango seed kernel starch International Journal of Biological Macromolecules. 2022. 196, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.013>.
14. Zhou Y., Yan Y., Shi M., Liu Y. Effect of an atmospheric pressure plasma jet on the structure and physicochemical properties of waxy and normal maize starch Polymers. 2018. 11 (1), p. 8. <https://doi.org/10.3390/polym11010008>.
15. Thirumdas R., Trimukhe A., Deshmukh R. R., Annapure U. S. Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch Carbohydrate Polymers. 2017. 157. 1723–1731. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.050>
16. Кузнєцова І. В., Хомічак Л. М., Пазюк В. М., Касамара А. С. Дослідження способу «відпалу» крохмалю в процесі отримання резистентного крохмалю. Тези міжнародної науково-практичної конференції «Інноваційний розвиток харчової індустрії». 27 листопада 2023 року.

Інститут продовольчих ресурсів НААН. 2023. 69–71.
<https://drive.google.com/file/d/1elM8WgpQ42ETTh7RLIKwg-1hIi64L1qTn/view>.

17. Hoover R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydr. Polym.* 2001. 45. 253–267.

18. Commission Directive 2008/100/EC of 28 October 2008 amending Council Directive 90/496/EEC on nutrition labelling for foodstuffs as regards recommended daily allowances, energy conversion factors and definitions.

References

1. Leszczynski, W. (2004). Department of Food Storage and Technology. Wroclaw, Poland. 13/54. 37–50.

2. Pan, D. D., Jane, J. (2000). Biomacromolecules. The internal structure of normal corn starch granules determined by the chemical surface method of gelatinization, *Food hydrocolloids*. № 1. 126–132.

3. Gira, B. P., Nelson, J. E., Souza, E., Huber, K. C. (2006). Composition and properties of A- and B-type starch granules of wild, partially waxy and waxy soft wheat. *Cereal Chemistry*, 83 (5), 551–557.

4. Ao, Z., Jain, J. (2007). Characterization and modeling of a- and b-granulated starches of wheat, triticale and barley. *Hydrocarbon polymers*, 67, 46–55.

5. Sun, S., Sun, Z., Saleh, A. S., Zhao, K., Ge, S., Shen, H., Li, V. (2021). Understanding the granule, block, crystal and molecular structure of normal and waxy A- and B-starch granules of wheat. *Food hydrocolloids*. 121, 1070. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107034>

6. Nadikha, M. N., Fazila, A., Bhat, R., Karim, A. A. (2010). Comparative sensitivity of sago, potato and corn starches to alkali treatment. *Food Chemistry*, 121(4), 1053–1059.

7. Tan, H., Watanabe, K., Mitsunaga, T. (2002). Structure and functionality of large, medium and small starch granules in normal and waxy endosperm of barley. *Hydrocarbon Polymers*, 49 (2), 217–224.

8. Tan, H., Mitsunga, T., Kawamura, Y. (2004). Relationship between functionality and structure of barley starch. *Hydrocarbon polymers*, 57, 145–152.

9. Maly, S., Karam, L. B., Pereira, R. L., Grossmann, M. V. E. (2004). The relationship between the composition and physical and chemical properties of starches and the characteristics of their films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 7720–7725.

10. Kaur, L., Singh, J., Singh, H., McCarthy, O. J. (2008). Interaction between starch and cassia gum: microstructure and rheology studies. *Food Chemistry*, 111 (1), 1–10.

11. Ratnayake, W. S., Jackson, D. S., 2007. A new insight into the gelatinization process of native starches. *Carbohydr. Polym.* 67. 511–529.

12. Jaddu, S., Pradhan, R. C., Dwivedi, M. (2022). Effect of multipin atmospheric cold plasma discharge on functional properties of little millet (*Panicum miliare*) flour. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 77. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102957>.

13. Kalaivendan, R. G. T., Mishra, A., Eazhumalai, G., Annapure, U. S. (2022). Effect of atmospheric pressure non-thermal pin to plate plasma on the functional, rheological, thermal, and morphological properties of mango seed kernel starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 196. 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.013>.

14. Zhou Y., Yan Y., Shi M., Liu Y. (2018). Effect of an atmospheric pressure plasma jet on the structure and physicochemical properties of waxy and normal maize starch. *Polymers*, 11 (1). 8. <https://doi.org/10.3390/polym11010008>.

15. Thirumdas R., Trimukhe A., Deshmukh R. R., Annapure U. S. (2017). Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. *Carbohydrate Polymers*, 157. 1723–1731. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.050>.

16. Kuznecova, I. V., Homichak, L. M., Pazyuk, V. M., Kasamara, A. S. Doslidzhennya sposobu «vidpalu» krohmalyu v procesi otrimannya rezistentnogo krohmalyu. [Research on the method of "annealing" starch in the process of obtaining resistant starch.] Tezi mizhnarodnoyi naukovo-praktichnoyi konferenciyi «Innovacijnij rozvitok harchovoyi industriyi». [Abstracts of the international scientific and practical conference "Innovative development of the food industry".] 27 listopada 2023 roku. Institut prodovolchih resursiv NAAN. [Institute of Food Resources of NAAS] 2023. 69–71. <https://drive.google.com/file/d/1elM8WgpQ42ETTh7RLIKwg-1hIi64L1qTn/view>

17. Hoover R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydr. Polym.* 45, 253–267.

18. Commission Directive 2008/100/EC of 28 October 2008 amending Council Directive 90/496/EEC on nutrition labelling for foodstuffs as regards recommended daily allowances, energy conversion factors and definitions.