

УДК 66.061.34:664.22+664.2.057.2

*В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко***МЕХАНІЗМ ВИЛУГОВУВАННЯ АМІЛОЗИ З НАТИВНОГО І ТЕРМООБРОБЛЕНИХ КРОХМАЛІВ У ГАРЯЧІЙ НАДЛИШКОВІЙ ВОДІ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

З метою визначення оптимізуючих параметрів процесу гідротермічного вилугування амілози здійснені кінетичні дослідження в ізотермічних умовах. В досліджах використовували нативні (картопляний і кукурудзяний) та термооброблені крохмалі. Отримані кінетичні дані описано рівнянням Крюгера-Циглера. Показано, що в інтервалі температур 60–70°C уявна енергія активації складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і 43–83 кДж/моль для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергія активації знижується до 22 кДж/моль для нативного і 13–14 кДж/моль для модифікованих крохмалів. Запропоновано розглядати вилугування амілози як гетерогенний псевдохімічний процес, в якому хімічною реакцією виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози. З цієї точки зору зміна енергії активації з підвищенням температури пояснюється переходом процесу вилугування з кінетичного в дифузійний режим. Зміни в енергіях активації модифікованих крохмалів пояснені зменшенням кількості водневих зв'язків між макромолекулами амілози внаслідок зменшення ступеню їх лінійності і розмірів при термічній конверсії. Зміни в структурі крохмалю в процесі їх нагрівання досліджено методом ДТА. Встановлені значення уявних енергій активації для двох стадій: 44 кДж/моль для молекулярної дегідратації і ~26 кДж/моль для міжмолекулярної дегідратації нативного крохмалю, які свідчать про протікання обох процесів в кінетичному режимі. Розгляд вилугування амілози як гетерогенного псевдохімічного процесу показує, що основними оптимізуючими факторами є температура та попереднє подрібнення крохмалю.

Ключові слова: гідротермічне вилугування, енергія активації, рівняння Крюгера-Циглера, молекулярна дегідратація, міжмолекулярна дегідратація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-73-81

Вступ

Нативні і модифіковані крохмалі широко використовують в харчовій, текстильній, целюлозно-паперовій та інших промисловостях. Сучасні обзори про властивості крохмалів і їх використання наведені у роботах [1–5]. Як правило, застосування крохмалів пов'язане з їх властивістю утворювати клейстерні розчини. Розрізняють різні способи клейстеризації крохмалів: хімічні (оброблення розчинами лугів, хлоридів кальцію або магнію), механічний і гідротермічний. Гідротермічна клейстеризація крохмалю являє

собою процес руйнування крохмальних гранул у гарячих розчинах, що супроводжується видаленням (вилугуванням) амілози і утворенням крохмального гідрогелю.

Вилугування амілози являє собою, по суті, процес її відокремлення від амілопектину. Як відомо, ці біополімери значно відрізняються один від одного будовою, розмірами і, відповідно, молярними масами. Амілоза є майже лінійним полімером глюкози, на відміну від розгалужених макромолекул амілопектину. Доведено, що у повністю клейстеризованій дисперсії крохмалю амілоза

© В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The mechanism of amylose leaching from native and heat-treated starches in hot excess water

відіграє головну роль у процесі гелеутворення. Формування мережі з макромолекул амілози починається майже одночасно з початком клейстеризації крохмалю [6]. Вважається, що у таких гелях молекули амілози знаходяться у формі циліндроподібних утворень, які внаслідок міжмолекулярних водневих зв'язків утворюють фрактальні структури [7].

Виділення амілози від амілопектину методом водного вилугування проводять нагріванням суспензії крохмалю в надлишку води до температури трохи вище температури клейстеризації, щоб не порушити цілісність гранул. Зі зростанням температури рухливість молекул амілози в аморфних ділянках гранул збільшується і вона починає вимиватися з гранул. Амілопектин поводить інакше. Його кристали плавляться в процесі нагрівання, але залишаються в ядрі залишків гранул. Такі умови як температура, концентрація, ботаничне джерело крохмалю та ступінь плавлення кристалів амілози можуть впливати на властивості вилугуваної амілози, наприклад, на довжину ланцюга, чистоту та ступінь полідисперсності. Амілоза може бути вилучена центрифугуванням або виділена з розчину осадженням при додаванні гідрофобного агента, який утворює комплекси включення [8].

Кінетика процесів вилугування та клейстеризації крохмалів за останні роки була неодноразово досліджена. Наприклад, автори [9] досліджували кінетику клейстеризації *in situ* та *in vitro* крохмалів твердої та м'якої пшениці при варінні у воді в інтервалі температур 60–100°C. Було знайдено, що клейстеризація крохмалю в обох випадках підкорювалася кінетиці реакції першого порядку. Для клейстеризації *in vitro* середня (тобто, для всього вивченого температурного інтервалу) енергія активації (E_a) склала 76 кДж/моль. Клейстеризація *in situ* характеризувалася середньою енергією активації 108 кДж/моль. На нашу думку, таке усереднення значень E_a не можна визнати коректним. Наприклад, ці ж автори розглянули можливість опису експериментальних даних для клейстеризації *in situ* двома значеннями E_a : 137 кДж/моль при температурі нижче 75°C та 79 кДж/моль при температурі вище 75°C. Було висловлено припущення, що раптове зменшення значення E_a вище 75°C вказує на деякі структурні зміни в зернах пшениці, що приводять до більш високої швидкості перенесення води, порівняно зі швидкістю процесу клейстеризації. Проте причини зміни співвідношення швидкостей цих процесів не зрозумілі і авторами ніяк не коментуються.

Низка авторів ефект зміни E_a в процесі клей-

стеризації вище певної температури обговорюють у термінах деякої «точки розриву» у кінетиці процесу – так званої критичної температурної точки фазового переходу «тверде тіло–рідина», яка ділить процес клейстеризації на дві стадії: набухання аморфної частини та руйнування кристалічної частини гранул крохмалю [10]. По суті, передбачається, що спочатку клейстеризація відбувається по аморфних ділянках, а після «точки розриву» – по кристалічних. Проте для всіх вивчених крохмалів E_a спочатку вище, а потім після досягнення температури «точки розриву» її величина різко зменшується. Очевидно, що аморфні утворення в гранулах крохмалю легше «зруйнувати», ніж кристалічні, тобто, з точки зору послідовного розчинення аморфних і кристалічних частин гранули, має спостерігатися зворотна залежність – спочатку E_a повинна бути меншою, а потім – більшою. Таким чином, уявлення про «точку розриву» не дозволяє пояснити закономірності, які спостерігаються. На нашу думку, уявлення про критичну температурну точки фазового переходу є правомірним лише для цільних гранул. Річ у тім, що при виділенні крохмалю із рослинної сировини частина гранул руйнується. Очевидно, що для зруйнованих гранул стадія їх набухання значно прискорюється, що пояснює спостережуване зниження температури початку клейстеризації.

Енергію активації клейстеризації визначали також автори [11], які запропонували розглядати процес клейстеризації як хімічну реакцію зі ступеневою залежністю її швидкості від концентрації крохмалю. В рівнянні Арреніуса вони використовували не константи швидкості клейстеризації крохмалю, а відношення швидкості зміни реологічного параметра (модуля еластичності) розчину клейстеру до величини цього параметра. Однак відомо, що такий модуль не залежить лінійно від концентрації полімеру в розчині, що вносить помилку в результати розрахунку енергій активації.

Автори [12] зазначають, що більшість вивчених ними крохмалів в умовах обмеженого вмісту води показали порядок реакції клейстеризації близький до 2,5. Це відрізняється від клейстеризації крохмалю в ізотермічних умовах при надлишку води, яка відповідає кінетиці першого порядку [10]. В роботі [13] показано, що величина E_a залежить від вибору виду кінетичного рівняння. Усі протестовані авторами моделі (Кісінджера, Мела-Джонсона-Аврамі, двох- та тривимірної дифузії) давали різні значення E_a : при $t < 79,5^\circ\text{C}$ $E_a = 144 - 230$ кДж/моль, при $t > 79,5^\circ\text{C}$ $E_a = 14 - 30$ кДж/моль. На нашу думку, вибір кінетичної моделі повинен бути не формальним (на-

приклад, за величиною коефіцієнта кореляції), а ґрунтуватися на фізичному сенсі аналізованого процесу.

Таким чином, кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів та вилуговування амілози з крохмальних гранул досі є предметом інтенсивних досліджень.

Мета наших досліджень полягала у визначенні оптимізуючих параметрів процесу гідротермічного вилуговування амілози способом *in vitro* при надлишковому вмісті води. Для досягнення цієї мети було поставлено завдання дослідити кінетику вилуговування амілози з нативного і термооброблених крохмалів та визначити кінетичну модель, що можна використовувати для визначення кінетичних параметрів процесу [14].

Експериментальна частина

У експериментах використовували картопляний крохмаль вищого ґатунку (ДСТУ 4286:2004) з масовою часткою вологи 19,9% і загальної золи 0,30%. На нейтралізацію 100 г крохмалю (в перерахунку на суху речовину) витрачалось 8,5 см³ 0,10 М розчину NaOH. Кількістю вкраплень під час розглядання неозброєним оком складала 164 шт. на 1 дм² рівної поверхні крохмалю. В термічних дослідженнях використовували кукурудзяний крохмаль вищого ґатунку (ДСТУ 3976-2000) з масовою часткою вологи 20,0% і загальної золи 0,30%.

Термічне оброблення (декстринізацію) нативного крохмалю проводили без додавання кислот або солей способом одностадійного сухого нагрівання порошку крохмалю за температури 135°C упродовж 2,5 та 5 годин. Крохмаль викладали тонким шаром у сушильній шафі і нагрів проводили зі швидкістю 10°C/хв, оскільки в попередніх дослідженнях було знайдено, що за таких умов досягається максимум поглинання тепла на ДТА-кривій. Після охолодження зразки термообробленого крохмалю промивали 2 хв дистильованою водою на воронці Бюхнера під вакуумом та висушували при кімнатній температурі до одержання крохмалю з масовою часткою вологи 20%.

Для дослідження кінетики вилуговування амілози у круглодонну колбу з лопатевою мішалкою наливали 400,0 мл дистильованої води. Колбу розміщували в термостаті та нагрівали до заданої температури в інтервалі 60–90°C. Потім в розчин при постійному перемішуванні (не менш 150 об./хв) додавали наважку крохмалю масою 4,00 г і періодично відбирали у центрифужні пробірки по 1,5–2 мл розчину суспензії. Пробірки з розчинами одразу ж розміщували у холодній воді для зупинки процесу клейстеризації, потім піддавали центрифугуванню впродовж 5 хв при

3000 об./хв. Далі з кожної пробірки відбирали аліквоти прозорих розчинів об'ємом 1,00 мл, переносили їх у мірні колби на 100,0 мл, додавали 0,5 мл 5%-го розчину йоду (приготовленому у 20%-ному розчині KI), доводили до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Вимірювання світлопоглинання (A) розчинів проводили через 30 хв за допомогою спектрофотометра СФ-46 при довжині хвилі 610 нм. З метою визначення максимального (рівноважного) насичення розчину амілозою крохмальну суспензію продовжували витримувати у круглодонній колбі за тих же температур впродовж 6 год, потім відбирали аліквоти розчину та вимірювали світлопоглинання (A_{max}) розчину амілози з йодом за описаною вище методикою.

Ступінь вилуговування (X) амілози розраховували за даними трьох паралельних вимірювань як відношення поточних величин світлопоглинання її розчинів з йодом до його максимального значення для даних умов ізотермічного експерименту: $X_i = A_i / A_{max}$. Обрані умови експерименту дозволяли одержувати розчини амілози в концентраціях, які не виходили за межі лінійної залежності світлопоглинання її комплексів з йодом від концентрації: 0–2,2 мг/мл.

Термічні дослідження здійснювали на приладі для диференційно-термічного аналізу «Термоскан-2» (НПО «Аналітприбор», Санкт-Петербург, РФ).

Результати та їх обговорення

У всіх експериментах з гідротермічного вилуговування крохмалів спостерігали закономірне збільшення кількості амілози в розчині в міру збільшення тривалості вилуговування. Графіки мають вигляд опуклих кривих, які прагнуть насичення зі зростанням часу вилуговування (приклади кінетичних даних показано на рис. 1).

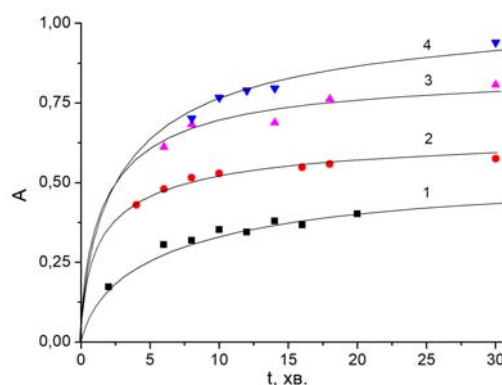


Рис. 1. Кінетичні криві вилуговування амілози з термообробленого крохмалю за температур (°C): 60 (1); 70 (2); 80 (3) і 90 (4). Умови термооброблення крохмалю: 135°C упродовж 2,5 год

У припущенні, що процес вилуговування амілози має дифузійний характер, для аналізу експериментальних результатів використовували 12 кінетичних рівнянь, які застосовуються для опису дифузійних процесів у системах «тверде тіло–рідина»: одно- та двовимірної дифузії, Яндера, «анти-Яндера», Крюгера-Циглера, Гінстлінга-Броунштейна, Журавльова-Лесохіна-Темпельмана та ін.

Статистична обробка кінетичних залежностей $X(t)$ в координатах цих рівнянь за дисперсійним співвідношенням Фішера при рівні значимості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для всіх моделей, які розглядаються, однак коефіцієнти кореляції при апроксимації експериментальних даних суттєво відрізняються. Найкращі результати ($R^2 > 0,99$) одержані при описанні кінетичних даних рівнянням Крюгера-Циглера:

$$k \ln t = (1 - (1 - X)^{1/3})^2, \quad (1)$$

де X – ступінь вилучення амілози; k – спостережувана константа швидкості процесу; t – час ізотермічного витримання.

Принципова відмінність моделі Крюгера-Циглера від інших моделей гетерогенних хімічних процесів полягає в тому, що коефіцієнт дифузії частинок, що переносяться, розглядається не постійною, а змінною величиною, яка обернено пропорційна часу. Що стосується процесу вилуговування амілози, коли не йдеться про хімічну реакцію між реагентами, що знаходяться в розчині і в твердій фазі крохмальних гранул, використання моделей гетерогенних хімічних процесів може представлятися сумнівним. Однак, якщо врахувати, що вилуговування амілози неможливе без попередньої гідратації її макромолекул (т.зв. стадії набухання гранули), то модель гетерогенної реакції можна застосувати і до крохмальних гранул: молекули води з рідкої фази дифундують усередину твердих гранул, а утворення або руйнування водневих зв'язків за участю молекул води може бути аналогом хімічної взаємодії між водою та амілозою. Оскільки гідратація зовнішніх шарів крохмальних гранул змінює архітектуру їх міжмолекулярних зв'язків, то мінливість коефіцієнта дифузії молекул води як реагенту в цій моделі цілком зрозуміла. Припущення Крюгера і Циглера, що коефіцієнт дифузії може бути обернено пропорційним часу в цьому випадку добре виконується: чим більше час гідратації, тим товщий шар гідратованих макромолекул і тим менший коефіцієнт дифузії.

За одержаними кінетичними даними вилуговування амілози були розраховані константи

швидкості рівняння Крюгера-Циглера для температур в інтервалі 60–90°C. Розраховані константи швидкості наведені на рис. 2 координатах рівняння Арреніуса. Встановлено, що графіки в координатах $\ln k$, $1/T$ мають форму опуклих кривих, які добре відомі в теорії гетерогенних хімічних процесів та свідчать про залежність енергії активації від температури реалізації процесу: при відносно низьких температурах процес протікає в кінетичному режимі з лімітувальною стадією хімічної реакції на межі розділу фаз, а при відносно високих температурах процес переходить у дифузійний режим, оскільки швидкість хімічної реакції зі зростанням температури різко збільшується і лімітувальною стадією процесу стає процес дифузії реагентів (або продуктів реакції).

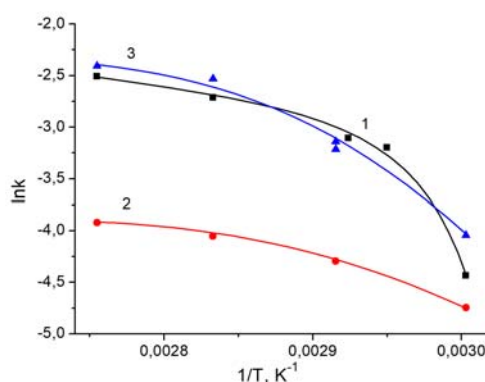


Рис. 2. Зіставлення констант швидкості процесу вилуговування амілози при різних температурах в координатах рівняння Арреніуса з нативного (1) і термооброблених крохмалів при 135°C упродовж 2,5 (2) та 5 (3) годин

Розрахунки для нативного крохмалю за даними рис. 2 показали, що в інтервалі 60–70°C уявна енергія активації процесу вилуговування амілози становить 193 кДж/моль, а при температурі 80–90°C вона зменшується до 22 кДж/моль. Ці значення E_a добре підтверджують відомі літературні дані для різних видів крохмалів. Наприклад, за даним авторів [13] значення E_a при $t < 79,5^\circ\text{C}$ складають 144–230 кДж/моль, а при $t > 79,5^\circ\text{C}$ зменшуються до 14–30 кДж/моль. У цій та багатьох інших роботах залежності $\ln k$, $1/T$ апроксимували двома прямими, а їх перетин розглядали як певну характеристичну точку процесу клейстеризації. Однак ця точка не є точкою «зламу» на кривій в координатах рівняння Арреніуса, оскільки перехід від кінетичного режиму до дифузійного відбувається не стрибкоподібно, а поступово через так званий перехідний режим хімічного процесу. Основною проблемою при поясненні ефекту залежності енергії активації процесу ви-

луговування амілози від температури є високе значення E_a при низьких температурах. Якщо значення енергії активації на рівні 14–30 кДж/моль без жодних сумнівів можна віднести до процесу дифузії, то величини E_a більше сотні кДж/моль можуть бути зрозумілими лише за умови, що вони характеризують хімічну взаємодію.

На нашу думку, вихід із цього парадоксу можливий за допомогою уявлення про численні водневі зв'язки між макромолекулами амілози. Якщо для розриву одного водневого зв'язку, наприклад, у димері води потрібна енергія порядку 21 кДж/моль, то для десятка таких зв'язків між ОН-групами макромолекул амілози енергія розриву повинна бути на рівні 200 кДж/моль. Оскільки водневі зв'язки грають головну роль при кристалізації амілози і амілопектину, слід зробити висновок, що вони мають відігравати головну роль і в руйнуванні крохмальних гранул в процесі вилугування амілози.

Модифікація крохмалю шляхом термооброблення також призвела до зміни енергії активації процесу вилугування амілози при його протіканні в кінетичному режимі в інтервалі температур 60–70°C: 43 кДж/моль для термооброблених крохмалів при температурі 135°C упродовж 2,5 годин і 83 кДж/моль для термооброблених крохмалів при температурі 135°C упродовж 5 годин. При високих температурах, коли процес реалізується в дифузійному режимі, зміни в енергії активації порівняно з нативним крохмалем не такі істотні: 22 кДж/моль для нативного крохмалю, 13 і 14 кДж/моль для термооброблених крохмалів упродовж 2,5 та 5 годин, відповідно.

Слід зазначити, що для модифікованих крохмалів змінилися не тільки значення енергій активації, а й величини констант швидкості. Наприклад, для зразка термообробленого 2,5 години крохмалю константи швидкості зменшилися в 4 рази при температурі 90°C (рис. 2). Відповідно до рівняння Арреніуса зменшення константи швидкості може викликатись зміною величин як енергії активації, так і передекспоненційного множника k_0 (який є характеристикою загальної кількості реагуючих в одиницю часу атомів або молекул за умови $E_a=0$). Розрахунки показали, що зі зменшенням значень енергії активації процесу вилугування амілози знижуються і значення k_0 . При зіставленні логарифмів передекспоненційних множників рівняння Арреніуса з величинами енергій активації для процесу вилугування амілози з нативного та модифікованих крохмалів було встановлено наявність лінійної кореляції (рис. 3), відомої як явище кінетичного компенсаційного ефекту [15].

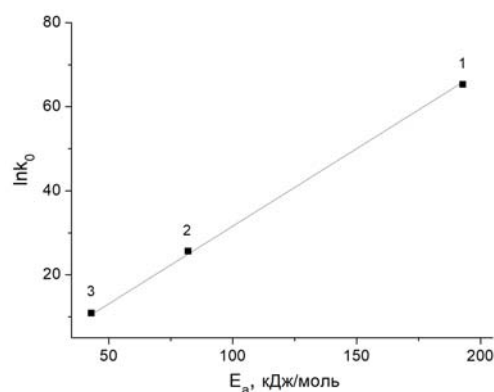


Рис. 3. Зіставлення логарифмів передекспоненційних множників рівняння Арреніуса з уявними енергіями активації процесу вилугування амілози в кінетичному режимі для нативного (1), термооброблених крохмалів при 135°C упродовж 5 (2) і 2,5 (3) год

В даний час пояснення компенсаційного ефекту ґрунтується на припущенні про наявність функціональної залежності між величинами ентропії та ентальпії активаційних процесів. Справа в тому, що розрив або утворення міжмолекулярних водневих зв'язків в об'ємі твердого тіла приводить як до зміни ступеня свободи системи (тобто зміни ентропії), так і зміни її енергії. Тому на підставі встановленої закономірності зменшення величин k_0 для модифікованих крохмалів не можна робити висновок, що термооброблення крохмалю змінює в цих крохмалях число елементарних актів хімічної взаємодії в одиницю часу. Зміна k_0 обумовлена, насамперед, зміною енергії активації процесу руйнування міжмолекулярних водневих зв'язків амілози внаслідок прояву компенсаційного ефекту. Більш коректно ставити питання про причини зміни енергії активації процесу вилугування амілози для термооброблених крохмалів порівняно з нативним крохмалем.

Спостережуване зменшення E_a та її подальше збільшення в ряду крохмалів «нативний—термооброблений 2,5 год—термооброблений 5 год» можна пояснити зміною розмірів молекул амілози внаслідок термічного оброблення крохмалю. Як відомо, процес піроконверсії крохмалів загальноприйнято розглядати як сукупність двох протилежних процесів: деполімеризації та реполімеризації біополімерів амілози та амілопектину. Можна припустити, що на початкових етапах термооброблення переважає процес руйнування полімерів, що зменшує розміри макромолекул, ступінь їх лінійності і, як наслідок, число міжмолекулярних водневих зв'язків між ними. Отже, при цьому має знижуватися енергія активації процесу вилугування амілози. При продовженні

термооброблення починає переважати швидкість процесу реполімеризації, що збільшує розміри та змінює конфігурацію макромолекул і, відповідно, приводить до збільшення E_a .

Зміни в структурі крохмалю в процесі їх модифікації способом термооброблення досліджено методом ДТА при швидкостях нагріву зразків крохмалю від 1 до 20⁰С/хв. На рис. 4 наведено приклад отриманих даних для кукурудзяного крохмалю. Відповідно цих даних, на кривих ДТА спостерігаються ендоефекти з мінімумами температур: 80⁰С при швидкості нагріву 1⁰С/хв, 100⁰С при швидкості 2,5⁰С/хв, 117⁰С при швидкості 5⁰С/хв, 135⁰С при швидкості 10⁰С/хв і 155⁰С при швидкості 20⁰С/хв.

Як відомо, величини температур в максимумах ДТА-кривих, визначені при різних швидкостях нагріву зразків, пов'язані рівнянням Кісінджера:

$$\ln \frac{F}{T_m^2} = K - \frac{E_a}{RT_m}, \quad (2)$$

де F – швидкість нагріву, T_m – температура в піку ендотермічного ефекту, K – константа для даного зразку, що включає порядок реакції та величину ступеня перетворення в момент максимальної швидкості процесу.

На рис. 5 показані результати обробки даних рис. 4 в координатах рівняння (2).

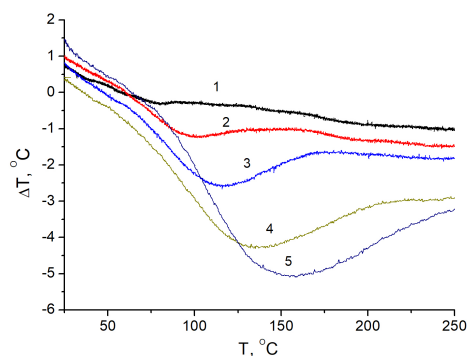


Рис. 4. Криві ДТА нативного крохмалю для швидкостей нагріву (°С/хв): 1 (1); 2,5 (2); 5 (3); 10 (4) і 20 (5)

Процес термооброблення крохмалів, як правило, описують двома стадіями – молекулярною дегідратацією (видалення води, що знаходиться в крохмальних гранулах у зв'язаному стані з полісахаридами за допомогою водневих зв'язків) та міжмолекулярною дегідратацією (відщеплення води у результаті взаємодії між ОН-групами полісахаридів). Оскільки вміст води в картопляному крохмалі нормується виробниками на рівні 20%, то ендоефект, що спостерігається на кривих ДТА,

слід пояснити стадією молекулярної дегідратації. З кута нахилу прямої на рис. 5 знайдено, що уявна енергія активації процесу дегідратації крохмалю становить 43,7 кДж/моль. Відносно велика енергія активації процесу свідчить про перебіг процесу у кінетичному режимі. Як відомо, для розриву одного водневого зв'язку потрібна енергія близько 21 кДж/моль. Тому відносно високу енергію активації процесу дегідратації можна пояснити тим, що молекули води у крохмалі одночасно пов'язані з полісахаридами кількома водневими зв'язками.

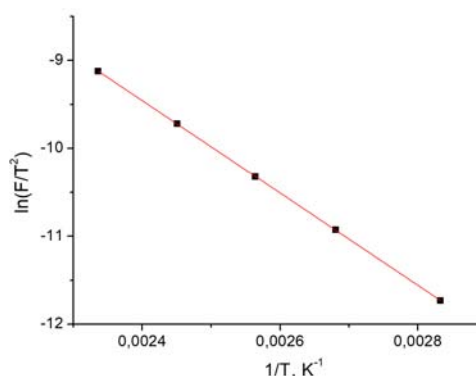
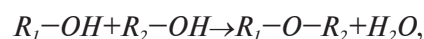


Рис. 5. Результати перетворення ДТА-кривих в координатах рівняння Кісінджера

Слід зазначити, що стадія міжмолекулярної дегідратації також має проявлятися на ДТА-кривих як ендоефект. Тільки на двох кривих для швидкості нагріву 1 та 2,5⁰С/хв можна виділити невеликі мінімуми приблизно при 150⁰С та 195⁰С. Очевидно, що зі зростанням швидкості нагрівання такий ендоефект повинен зміщуватися у бік високих температур. Однак у зв'язку з займанням крохмалю дослідження здійснювали в інтервалі температур не вище 250⁰С. Оціночний розрахунок енергії активації по цих двох точках показав значення приблизно 26 кДж/моль. Очевидно слід припустити, що міжмолекулярна дегідратація протікає без руйнування водневих зв'язків, оскільки на першій стадії термооброблення вся зв'язана вода залишила крохмальні гранули. Тому енергія активації 26 кДж/моль характеризує процес молекулярної перебудови полісахаридів з утворенням ефірного зв'язку та відщепленням молекули води:



де R_1 та R_2 – поряд розташовані полісахариди в крохмальних гранулах.

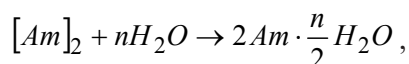
Таким чином, результати досліджень методом ДТА показують, що нагрівання крохмалю до

135°C навіть при швидкості нагрівання 1°C/хв не супроводжується молекулярною перебудовою амілози. Тільки при збільшенні тривалості нагріву до 2,5 годин крохмаль набуває нових властивостей, які зумовлюють нові кінетичні параметри процесу вилугування амілози. Подальше ізотермічне витримування крохмалю при 135°C впродовж 5 годин також приводить до значних змін у структурі амілози, що проявляється у зростанні енергії активації процесу її вилугування.

Висновки

У наближенні рівняння Крюгера-Циглера визначені спостережувані константи швидкості процесу вилугування амілози в інтервалі температур 60–90°C. При порівнянні цих констант швидкостей з температурами в координатах рівняння Арреніуса встановлено, що залежності $\ln k$, $1/T$ мають форму опуклих кривих. Це свідчить про залежність енергії активації від температури: при відносно низьких температурах процес протікає в кінетичному режимі з лімітувальною стадією хімічної реакції на межі розділу фаз, а при відносно високих температурах процес переходить у дифузійний режим з лімітувальною стадією перенесення реагентів чи продуктів реакції. Знайдено, що для нативного крохмалю уявна енергія активації вилугування становить 193 кДж/моль для інтервалу температур 60–70°C та 22 кДж/моль при температурах 80–90°C. Оскільки таке високе значення E_a процесу, що протікає в кінетичному режимі, характерно для хімічних реакцій, то пояснення ефекту залежності енергії активації процесу вилугування амілози від температури вимагає залучення уявлень про хімічну реакцію, що має місце при екстракції амілози з гранул в об'єм розчину. На нашу думку, як таку реакцію слід розглядати руйнування численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози.

Запропоновано розглядати вилугування амілози як гетерогенний псевдохімічний процес, який може протікати як у кінетичному, так і в дифузійному режимах. Роль реагентів у такій моделі гетерогенного процесу «тверде тіло–рідина» виконують амілоза (твердий реагент) і вода (реагент із рідкої фази), а саму реакцію слід подати схемою:



де $[Am]_2$ – димер амілози, в якому макромолекули зв'язані водневими зв'язками, $Am \cdot \frac{n}{2} H_2O$

– роз'єднані гідратовані молекули амілози.

Модифікація крохмалю шляхом термооброблення призвела до зміни енергії активації процесу вилугування амілози при його протіканні в кінетичному режимі: 43 для термооброблених крохмалів за температури 135°C впродовж 2,5 годин та 83 кДж/моль для термооброблених крохмалів за температури 135°C впродовж 5 годин. При високих температурах, коли процес реалізується в дифузійному режимі, зміни в енергії активації порівняно з нативним крохмалем не такі істотні: 22 кДж/моль для нативного крохмалю, 13 та 14 кДж/моль для термооброблених крохмалів впродовж 2,5 та 5 годин, відповідно.

На нашу думку, зміна кінетичних параметрів обумовлена процесами деполімеризації та реполімеризації амілози, що відбуваються при термічній обробці крохмалю. Результатом таких процесів є зміна розмірів макромолекул, ступеню їх лінійності і, відтак, числа міжмолекулярних водневих зв'язків. Зміна числа водневих зв'язків зумовлює зміну енергії активації процесу вилучення амілози з твердої фази в розчин.

Знайдені значення енергій активації показують, що процес вилугування амілози спочатку протікає в кінетичному режимі. Тому його інтенсифікація можлива за рахунок збільшення константи швидкості процесу руйнування міжмолекулярних водневих зв'язків. Очевидний спосіб підвищення константи швидкості – підвищення температури. Проте вже після 70°C процес вилугування починає переходити в дифузійний режим. Інтенсифікація процесу в дифузійному режимі можлива при подрібненні крохмальних гранул і збільшенні швидкості перемішування крохмальної суспензії. Верхня межа температури визначається температурою кипіння води та її збільшення можливе лише з підвищенням тиску при проведенні процесу в автоклаві. Однак оскільки коефіцієнт дифузії слабо залежить від температури, то температура менш істотно впливає на швидкість процесу, що протікає в дифузійному режимі. Тому особливих причин проводити вилугування амілози при температурі кипіння води або підвищувати її в автоклаві немає.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Apriyanto A., Compart J., Fetteke J. A review of starch, a unique biopolymer – structure, metabolism and in planta modifications // *Plant Sci.* – 2022. – Vol.1318. – Art. No. 111223.
2. *Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch – a review* // Kaur P., Kaur K.,

Basha S.J., Kennedy J.F. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2022. – Vol.212. – P.172-181.

3. Fan Y., Picchioni F. Modification of starch: a review on the application of «green» solvents and controlled functionalization // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol.241. – Art. No. 116350.

4. Physical, thermal, mechanical, antimicrobial and physicochemical properties of starch based film containing aloe vera: a review // Nizam N.H.M., Rawi N.F.M., Ramle S.F.M., Aziz A.A., Abdullah C.K., Rashedi A., Kassim M.H.M. // *J. Mater. Res. Technol.* – 2021. – Vol.15. – P.1572-1589.

5. Adewale P., Yancheshmeh M.S., Lam E. Starch modification for non-food, industrial applications: market intelligence and critical review // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol.291. – Art. No. 119590.

6. *In situ* SAXS under shear unveils the gelation of aqueous starch suspensions and the impact of added amylose–lipid complexes // Putseys J.A., Gommès C.J., Van Puvelde P., Delcour J.A., Goderis B. // *Carbohydr. Polym.* – 2011. – Vol.84. – P.1141-1150.

7. Gelatinization of starch in excess water: beyond the melting of lamellar crystallites. A combined wide- and small-angle X-ray scattering study // Vermeulen R., Derycke V., Delcour J.A., Goderis B., Reynaers H., Koch M.H.J. // *Biomacromolecules.* – 2006. – Vol.7. – No. 9. – P.2624-2630.

8. Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches // Naguleswaran S., Vasanthan T., Hoover R., Bressler D. // *Food Hydrocolloids.* – 2014. – Vol.35. – P.686-693.

9. Turhan M., Gunasekaran S. Kinetics of *in situ* and *in vitro* gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water // *J. Food Eng.* – 2002. – Vol.52. – P.1-7.

10. Effect of storage temperature on rice thermal properties // Zhou Z., Robards K., Helliwell S., Blanchard C. // *Food Res. Int.* – 2010. – Vol.43. – P.709-715.

11. Ahmed J. Rheometric non-isothermal gelatinization kinetics of mung bean starch slurry: effect of salt and sugar – part 1 // *J. Food Eng.* – 2012. – Vol.109. – P.321-328.

12. Li C., Hu Y. A kinetics-based decomposition approach to reveal the nature of starch asymmetric gelatinization thermograms at non-isothermal conditions // *Food Chem.* – 2021. – Vol.344. – Art. No. 128697.

13. Spigno G., De Faveri D. Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate // *J. Food Eng.* – 2004. – Vol.62. – P.337-344.

14. Sulfuric acid leaching of altered ilmenite using thermal, mechanical and chemical activation // Dubenko A.V., Nikolenko M.V., Kostyniuk A., Likoza B. // *Minerals.* – 2020. – Vol.10. – Art. No. 538.

15. Liu L., Guo Q.-X. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy–entropy compensation // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol.101. – P.673-696.

МЕХАНІЗМ ВИЛУГОВУВАННЯ АМІЛОЗИ З НАТИВНОГО І ТЕРМООБРОБЛЕНИХ КРОХМАЛІВ У ГАРЯЧІЙ НАДЛИШКОВІЙ ВОДІ

В.Д. Миргородська-Терентьєва, М.В. Ніколенко, І.Л. Коваленко, Т.М. Авдієнко

З метою визначення оптимізуючих параметрів процесу гідротермічного вилугування амілози здійснені кінетичні дослідження в ізотермічних умовах. В досліджах використовували нативні (картопляний і кукурудзяний) та термооброблені крохмалі. Отримані кінетичні дані описано рівнянням Крюгера-Циглера. Показано, що в інтервалі температур 60–70°C уявна енергія активації складає 193 кДж/моль для нативного крохмалю і 43–83 кДж/моль для термооброблених крохмалів. З подальшим підвищенням температури енергія активації знижується до 22 кДж/моль для нативного і 13–14 кДж/моль для модифікованих крохмалів. Запропоновано розглядати вилугування амілози як гетерогенний псевдохімічний процес, в якому хімічною реакцією виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози. З цієї точки зору зміна енергії активації з підвищенням температури пояснюється переходом процесу вилугування з кінетичного в дифузійний режим. Зміни в енергіях активації модифікованих крохмалів пояснені зменшенням кількості водневих зв'язків між макромолекулами амілози внаслідок зменшення ступеня їх лінійності і розмірів при термічній конверсії. Зміни в структурі крохмалю в процесі їх нагрівання досліджено методом ДТА. Встановлені значення уявних енергій активації для двох стадій: 44 кДж/моль для молекулярної дегідратації і ~26 кДж/моль для міжмолекулярної дегідратації нативного крохмалю, які свідчать про протікання обох процесів в кінетичному режимі. Розгляд вилугування амілози як гетерогенного псевдохімічного процесу показує, що основними оптимізуючими факторами є температура та попереднє подрібнення крохмалю.

Ключові слова: гідротермічне вилугування, енергія активації, рівняння Крюгера-Циглера, молекулярна дегідратація, міжмолекулярна дегідратація.

THE MECHANISM OF AMYLOSE LEACHING FROM NATIVE AND HEAT-TREATED STARCHES IN HOT EXCESS WATER

V.D. Myrhorodska-Terentieva, M.V. Nikolenko, I.L. Kovalenko, T.M. Avdienko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

*e-mail: mirgorodskaya.viktoria@gmail.com

In order to determine the optimizing parameters of the process of hydrothermal leaching of amylose, kinetic studies were carried out under isothermal conditions. Native (potato and corn) and heat-treated starches were used in the experiments. The obtained kinetic data are described by the Kruger-Ziegler equation. It is shown that in the temperature range of 60–70°C, the apparent activation energy is 193 kJ mol⁻¹ and 43–83 kJ mol⁻¹ for native and heat-treated starches, respectively. With a further increase in the temperature, the activation energy decreases to 22 kJ mol⁻¹ and 13–14 kJ mol⁻¹ for native and modified starches, respectively. It is proposed to consider amylose leaching as a heterogeneous pseudochemical process, in which the process of breaking numerous hydrogen bonds between amylose macromolecules acts as a chemical reaction. From this point of view, the change in activation energy with increasing temperature is explained by the transition of the leaching process from the kinetic to the diffusion mode.

Надійшла до редакції 06.10.2022

Changes in the activation energies of modified starches are explained by a decrease in the number of hydrogen bonds between amylose macromolecules due to a decrease in their degree of linearity and size during thermal conversion. Changes in the structure of starch during their heating were investigated by the DTA method. The values of the apparent activation energy for two stages were determined as follows: 44 kJ mol⁻¹ and ~26 kJ mol⁻¹ for molecular dehydration and intermolecular dehydration of native starch, respectively, which indicates that both processes occur in the kinetic mode. Considering amylose leaching as a heterogeneous pseudochemical process shows that the main optimizing factors are temperature and starch pre-milling.

Keywords: hydrothermal leaching; activation energy; Kruger-Ziegler equation; molecular dehydration; intermolecular dehydration.

REFERENCES

1. Apriyanto A, Compart J, Fettke J. A review of starch, a unique biopolymer – structure, metabolism and in planta modifications. *Plant Sci.* 2022; 318: 111223. doi: 10.1016/j.plantsci.2022.111223.
2. Kaur P, Kaur K, Basha SJ, Kennedy JF. Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch – a review. *Int J Biol Macromol.* 2022; 212: 172-181. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.117.
3. Fan Y, Picchioni F. Modification of starch: a review on the application of «green» solvents and controlled functionalization. *Carbohydr Polym.* 2022; 241: 116350. doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116350.
4. Nizam NHM, Rawi NFM, Ramle SFM, Aziz AA, Abdullah CK, Rashedi A, et al. Physical, thermal, mechanical, antimicrobial and physicochemical properties of starch based film containing aloe vera: a review. *J Mater Res Technol.* 2021; 15: 1572-1589. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.138.
5. Adewale P, Yancheshmeh MS, Lam E. Starch modification for non-food, industrial applications: market intelligence and critical review. *Carbohydr Polym.* 2022; 291: 119590. doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119590.
6. Putseys JA, Gommès CJ, Van Puyvelde P, Delcour JA, Goderis B. In situ SAXS under shear unveils the gelation of aqueous starch suspensions and the impact of added amylose–lipid complexes. *Carbohydr Polym.* 2011; 84: 1141-1150. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.01.003.
7. Vermeylen R, Derycke V, Delcour JA, Goderis B, Reynaers H, Koch MHJ. Gelatinization of starch in excess water: beyond the melting of lamellar crystallites. A combined wide- and small-angle X-ray scattering study. *Biomacromolecules.* 2006; 7(9): 2624-2630. doi: 10.1021/bm060252d.
8. Naguleswaran S, Vasanthan T, Hoover R, Bressler D. Amylolysis of amylopectin and amylose isolated from wheat, triticale, corn and barley starches. *Food Hydrocolloids.* 2014; 35: 686-693. doi: 10.1016/j.foodhyd.2013.08.018.
9. Turhan M, Gunasekaran S. Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. *J Food Eng.* 2002; 52: 1-7. doi: 10.1016/S0260-8774(01)00058-9.
10. Zhou Z, Robards K, Helliwell S, Blanchard C. Effect of storage temperature on rice thermal properties. *Food Res Int.* 2010; 43: 709-715. doi: 10.1016/j.foodres.2009.11.002.
11. Ahmed J. Rheometric non-isothermal gelatinization kinetics of mung bean starch slurry: effect of salt and sugar – part 1. *J Food Eng.* 2012; 109: 321-328. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.08.014.
12. Li C, Hu Y. A kinetics-based decomposition approach to reveal the nature of starch asymmetric gelatinization thermograms at non-isothermal conditions. *Food Chem.* 2021; 344: 128697. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128697.
13. Spigno G, De Faveri DM. Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *J Food Eng.* 2004; 62: 337-344. doi: 10.1016/S0260-8774(03)00248-6.
14. Dubenko AV, Nikolenko MV, Kostyniuk A, Likozar B. Sulfuric acid leaching of altered ilmenite using thermal, mechanical and chemical activation. *Minerals.* 2020; 10(6): 538. doi: 10.3390/min10060538.
15. Liu L, Guo QX. Isokinetic relationship, isoequilibrium relationship, and enthalpy–entropy compensation. *Chem Rev.* 2001; 101(3): 673-696. doi: 10.1021/cr990416z.