

УДК 664.2.057.2

*В.Д. Миргородська-Терентьева, М.В. Ніколенко, К.О. Бухал, Т.М. Авдієнко***ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ КРОХМАЛЮ НА ЙОГО КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ ТА ДИНАМІЧНУ В'ЯЗКІСТЬ КРОХМАЛЬНИХ КЛЕЙСТЕРІВ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Аналіз літературних даних свідчить про невизначеність низки питань процесу декстринізації крохмалю, а саме закономірностей зміни кристалічної структури крохмалю під час термічної обробки та залежності в'язкості крохмальних клейстерів декстринів від умов термообробки крохмалю. Саме ці питання були обрані за мету дослідження. Зменшення середнього розміру частинок крохмалю на 2,7 мкм та збільшення інтенсивності рефлексів дифрактограм в інтервалі $2\theta=10-20^\circ$ після його термообробки за температури 135°C (температурі початку процесу декстринізації) добре пояснюється дегідратацією та зміною ступеню кристалізації макромолекул біополімерів внаслідок їх термічних перетворень. Досліджені залежності динамічної в'язкості гарячих клейстерів від швидкості їх зсуву. На кривих стаціонарної течії показана присутність дилатантних ділянок як переходу від ньютонівського режиму течії до псевдопластичної течії крохмальних клейстерів. Встановлено, що в'язкості клейстерів термооброблених крохмалів залежать від умов оброблення і зростають в послідовності: термооброблений крохмаль в присутності кислотного каталізатору; нативний крохмаль; крохмаль, термооброблений впродовж 5 год без каталізатору; крохмаль, термооброблений впродовж 2,5 год без каталізатору. Запропоновано поділяти термічно оброблені крохмалі на дві окремі групи: з підвищеним та зі знизеним ступенем полімеризації амілози.

Ключові слова: декстрин, амілоза, рентгенофазовий аналіз, крива стаціонарної течії, дилатантна течія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-147-2-108-116

Вступ

Крохмаль є найбільш поширеним природним полісахаридом у рослинах після целюлози та відноситься до найбільш важливих харчових компонентів. У харчовій промисловості крохмалі використовують також як загусники, желуючі агенти та наповнювачі [1]. Також крохмалі використовують у целюлозно-паперовій та текстильній промисловості, будіндустрії, фармації, при виготовленні пакувальних матеріалів, одноразового посуду тощо. Нативний крохмаль має обмежене застосування через властиві йому недоліки, такі як погана розчинність і стабільність розчинів, а також висока схильність до ретроградації. Для поліпшення характеристик та розширення практичного застосування використо-

вують різні методи модифікації крохмалів: фізичні, хімічні, ферментативні та їх комбінації [2,3].

В даний час ферментативна модифікація є недостатньо рентабельною для промислового застосування. Найбільші переваги має фізична модифікація, яка на відміну від хімічної екологічно безпечніша, оскільки реалізується без хімічних реагентів і розчинників. Фізична модифікація включає термічну (наприклад, відпал або мікрохвильове нагрівання) та нетермічну обробку (із застосуванням подрібнення, нетермічної плазми, високого тиску, ультразвуку, імпульсного електричного розряду або γ -опромінення).

Деструкція та реполімеризація полісаха-

© В.Д. Миргородська-Терентьева, М.В. Ніколенко, К.О. Бухал, 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/>).

V.D. Myrhorodska-Terentieva, M.V. Nikolenko, K.O. Bukhal, T.M. Avdiienko

ридів крохмалю (у присутності каталізатора або без нього) у процесі термообробки при 120–200°C називається декстринізацією або піроконверсією. На перших етапах нагрівання крохмалю відбувається втрата всієї капілярної частини зв'язаної вологи. Безпосередньо декстринізація починається при температурі близько 130°C і вологості крохмалю трохи більше 3%. Чим вище температура, тим більша частка крохмалю декстринізується. У початковий період процесу переважає розщеплення полісахаридів, в першу чергу, амілози. Продукти деструкції амілози можуть вступати в реакції полімеризації і конденсації з утворенням високогіллястих структур [4].

Декстрини зареєстровані як харчова добавка E1400 і використовуються для загущення багатьох харчових продуктів. Також їх застосовують для приготування клеючих засобів у легкій промисловості. За хімічним складом декстрини – це суміші лінійних та розгалужених полі- та олігосахаридів з молекулярними масами від 2000 до 30000. Як домішки декстрини містять залишки нерозщепленого крохмалю, а також ді- та моносахариди. Зменшена молекулярна маса декстринів дозволяє одержувати крохмальні клейстери високої концентрації та низької в'язкості з підвищеною плівкоутворюючою здатністю.

Очевидно, що варіювання умов процесу декстринізації крохмалів (а саме: температури, тривалості термообробки, гідромодуля, застосування каталізаторів, ступеня початкової вологості) в тій чи іншій мірі впливає на хімічний склад декстринів, що зрештою визначає властивості їх клейстерних розчинів.

Технічне застосування декстринів пов'язане з їхньою властивістю утворювати клейстерні розчини [5]. Клейстеризація у водному середовищі представляє собою одночасно процеси набухання крохмальних зерен, які протікають та прискорюються із зростанням температури та гідратацію полісахаридів з подальшим руйнуванням зерен, вилугуванням амілози та формуванням колоїдної дисперсії – клейстеру. З точки зору хімії високомолекулярних сполук механізм процесу клейстеризації визначається хімічним складом природних полімерів амілози та амілопектину. Насамперед йдеться про наявність у них великої кількості ОН-груп, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків як між молекулами полімерів, так і з водою. Доведено, що у повністю клейстеризованій дисперсії крохмалю амілоза відіграє головну роль у процесі гелеутворення [6].

В наших попередніх дослідженнях процесу гідротермічного вилугування амілози було встановлено, що в інтервалі температур 60–70°C умовна енергія активації складає 193 кДж/моль для нативного картопляного крохмалю, 43 кДж/моль для декстрину, одержаного при термічній обробці за температури 135°C впродовж 2,5 год, та 83 кДж/моль для декстрину, одержаного при термічній обробці за температури 135°C впродовж 5 год. З подальшим підвищенням температури енергія активації знижується до 22 кДж/моль для нативного і 13–14 кДж/моль для декстринів, що пояснюється переходом режиму протікання процесу з кінетичного до дифузійного. Запропоновано розглядати вилугування амілози як гетерогенний псевдохімічний процес, в котрому у якості хімічної реакції виступає процес розриву численних водневих зв'язків між макромолекулами амілози [7]. Питання розбіжності значень енергії активації процесу вилугування амілози з декстринів, що були надані термообробці впродовж 2,5 і 5 год, залишилось не з'ясованим.

На наш погляд, доцільно дослідити синтезовані зразки декстринів щодо впливу термообробки на їх кристалічну структуру. Дослідження методом рентгенофазового аналізу крохмалів проводили неодноразово. Як правило, метою таких досліджень є визначення ступеня кристалічності крохмалю та вплив на неї умов модифікації крохмалів. Наприклад, авторами [8] встановлені факти зміни кристалічної структури крохмалів за їх ферментативної модифікації: підвищується ступінь кристалічності та змінюється співвідношення поліморфних форм А і В кристалічної структури крохмалю. На жаль, зміни кристалічної структури нативних крохмалів у процесі їх декстринізації в літературі не описані, що пояснюється складністю дифракційної картини через накладання рефлексів кристалічної та аморфної частин крохмалю.

Також представляє теоретичний і практичний інтерес дослідити характеристики клейстерних розчинів декстринів. В'язкість крохмальних розчинів, як і ступінь клейстеризації – це важливі технологічні показники, оскільки вони залежать від низки параметрів процесу: гідромодуля, температури, механічного впливу, наявності в системі інших речовин. Властивості клейстерів описують за результатами вимірювань кривих стаціонарної течії, за допомогою яких визначають такі параметри як пікова, мінімальна та кінцева в'язкість [2]. Криві стаціонарної течії розчинів крохмальних клейстерів неодно-

разово вивчалися. Встановлено, що з ростом швидкості зсуву в'язкість клейстерів монотонно зменшується [9–11]. Однак, при низьких швидкостях зсуву (менше $1,0 \text{ c}^{-1}$) на кривих течії автори [10,11] спостерігали невелике загущення розчинів. Природа такого ефекту або не обговорюється, або пропонується розглядати його як варіант ньютонівської течії. На нашу думку, для вирішення цих питань необхідно порівняти криві стаціонарної течії розчинів клейстерів нативно-го і декстринізованих крохмалів.

Таким чином, аналіз літературних даних свідчить про невизначеність низки питань процесу декстринізації крохмалю, а саме закономірностей зміни кристалічної структури крохмалю при його декстринізації та залежності в'язкості крохмальних клейстерів декстринів від умов термообробки крохмалю. Саме ці питання були обрані за мету нашого дослідження.

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) витрачалося $8,5 \text{ cm}^3$ 0,10 М розчину NaOH. Кількість вкраплень під час розглядання неозброєним оком складала 164 шт. на 1 dm^2 рівної поверхні крохмалю.

Термічне оброблення (декстринізацію) нативного крохмалю проводили без додавання та з додаванням хлоридної кислоти, як катализатору, способом одностадійного нагрівання порошку крохмалю за температури 135°C впродовж 2,5 та 5 год. При використанні катализатору наважку крохмалю змішували з 5 мл концентрованої хлоридної кислоти, витримували 6 год при періодичному струшуванні в закритому посуді, а потім піддавали термообробці за температури 135°C впродовж 1 години.

Крохмаль викладали тонким шаром у сушильній шафі і нагрівання проводили зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$, оскільки в попередніх дослідженнях було знайдено, що за таких умов досягається ендоефект (максимум поглинання тепла) на ДТА-кривій саме при 135°C . Після охолодження зразки термообробленого крохмалю промивали невеликою кількістю дистильованої води на воронці Бюхнера під вакуумом та висушували при кімнатній температурі. При здійсненні мікроскопічних і рентгенофазових досліджень крохмалі після термообробки водою не промивали.

Дослідження з мікроскопії здійснювали з

використанням оптичного мікроскопа NU-2 (Carl Zeiss, Jena, Germany) і скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-6510 (JEOL, Tokyo, Japan).

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі DRON-2 (Буревестник, Санкт-Петербург, РФ) в монохроматичному випромінюванні $\text{Co-K}_{\alpha 1}$. Для ідентифікації фазового складу з бази даних PCPDFWIN дифрактограми були перераховані на випромінювання $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$.

Вимірювання динамічної в'язкості виконували на ротаційному віскозиметрі Rheotest RV2.1 (Німеччина). На основі літературних даних про в'язкість систем, що вивчаються, для вимірювань була обрана коаксіальна циліндрична система з наступними параметрами вимірювальної комірки: ділянка допустимих значень швидкості зсуву від $0,1667$ до 1458 c^{-1} , напруги зсуву від 12 до 1000 Па , значень в'язкості до $104 \text{ Па}\cdot\text{с}$, об'єм заповнення 17 мл , похибка вимірів $\pm 3\%$.

Для одержання клейстерних розчинів зразки крохмалів у вигляді $3,8 \text{ мас.}\%$ водної суспензії піддавали нагріванню на водяній бані за температури 80°C протягом 30 хв для вилугування амілози. Потім суспензії центрифугували, відокремлювали від осадів крохмалю для одержання амілозних клейстерів (тобто клейстерів без амілопектину та включень оболонок крохмальних гранул) і переносили на 30 хв на водяну баню з температурою 80°C . Порцію розчинів клейстерів поміщали у вимірювальну комірку реометра і по досягненню температури 70°C проводили вимірювання в'язкості. Вимірювання виконували у 2-3 кратній повторності.

Результати та їх обговорення

Мікроскопічні дослідження

З метою визначення впливу процесу термообробки на розміри гранул крохмалю нами були проведені мікроскопічні дослідження крохмалю. Як відомо, гранули крохмалю мають різну форму та їх розміри варіюють від субмікронних до 100 мкм залежно від ботанічного джерела крохмалю [2]. На рис. 1 наведені фотографії порошоків нативного та термообробленого крохмалів при 300-кратному збільшенні. Як видно, зразки, що досліджувались, містять не тільки цілісні гранули різного розміру округлої форми, але також і частково зруйновані гранули з безліччю дрібніших осколків.

На рис. 2 наведені розрахункові криві розподілу частинок крохмалю за розмірами. У розрахунках використовували як цілісні, так і зруйновані гранули у діапазоні від 5 до 70 мкм . Ре-

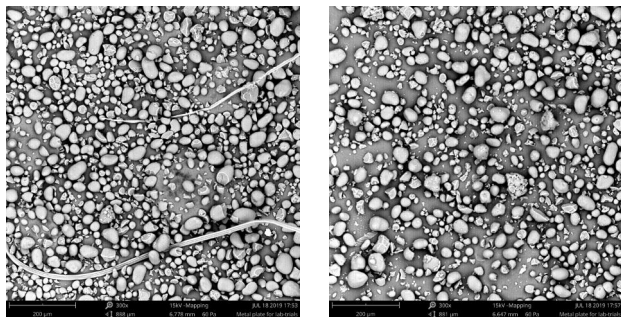


Рис. 1. Мікροфотографії зразків нативного крохмалю (фото ліворуч) та термообробленого крохмалю (фото праворуч) у масштабі 1:300

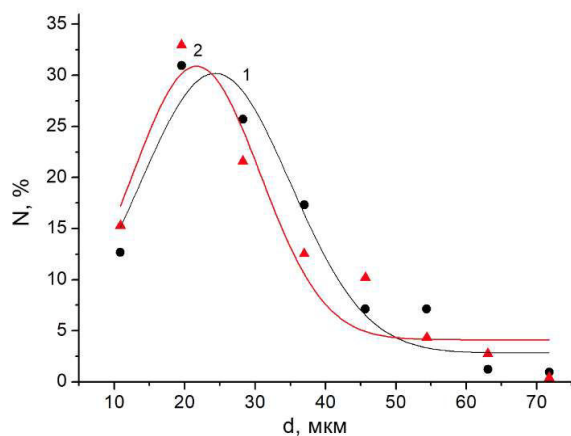


Рис. 2. Розподіл гранул за розмірами для нативного (чорні маркери, крива 1) та термообробленого (червоні маркери, крива 2) крохмалів

зультати підрахунків кількості частинок на мікροфотографіях були апроксимовані гаусовими функціями. Згідно з цими апроксимаціями найбільш ймовірний розмір частинок вивченого зразка нативного крохмалю становив 24,4 мкм з напівшириною розподілу кривої Гауса 25,1 мкм. Після термообробки крохмалю протягом однієї години при 135°C максимум кривої розподілу змістився до 21,7 мкм, а півширина кривої зменшилася до 21,3 мкм.

Зменшення розмірів частинок крохмалю після його термообробки добре пояснюється їх дегідратацією та зміною ступеню упаковки макромолекул біополімеру внаслідок їх можливої деструкції та реполімеризації. Проте якісно вигляд крохмальних частинок після термооброблення не змінився. Таким чином, обидва зразки крохмалю характеризуються однаковою морфологією і до них можна застосовувати однакові моделі процесу вилугування амілози.

Рентгенофазові дослідження

Для оцінки характеру змін у кристалічній

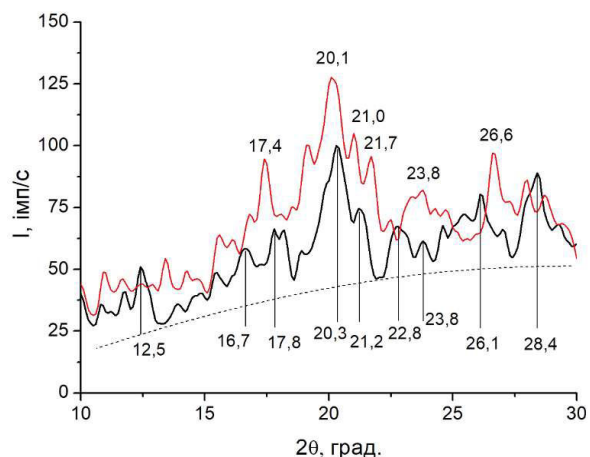


Рис. 3. Дифрактограми нативного картопляного крохмалю (нижня крива) та після його термообробки при 135°C (верхня крива)

структурі крохмалю внаслідок його термічного оброблення можна використовувати метод рентгенофазового аналізу. На рис. 3 показані фрагменти дифрактограм нативного картопляного крохмалю та декстрину, одержаного з цього крохмалю шляхом нагрівання при 135°C. Пунктиром окреслено ділянку рентгенограми нативного крохмалю, що обумовлена його аморфною частиною. Інтенсивність рефлексів дифрактограми декстрину більша в порівнянні з дифрактограмою нативного крохмалю, що пояснюється зростанням ступеню його кристалічності.

Як відомо [8], для картопляного крохмалю характерна рентгенограма В-типу з основними рефlekсами при $2\theta = 15^\circ, 17^\circ, 20^\circ, 22^\circ$ і 24° . Одержані нами дані підтверджують ці дані (рис. 3, нижня крива). Проте присутність додаткових відносно інтенсивних рефлексів говорить про присутність у досліджуваному зразку не тільки поліморф В-типу, а й поліморф А-типу. Для декстрину спостерігається не тільки зростання інтенсивності рефлексів, а й їхнє зміщення по осі 2θ . Очевидно, що аналіз дифрактограм крохмалю ускладнений через високу частку аморфної складової у структурах амілопектину та амілози. На нашу думку, зміни в кристалічній структурі крохмалю після його модифікації зручно виявляти за допомогою диференціальних дифрактограм, порівнюючи дифрактограми до та після модифікуючої обробки одного і того ж зразку.

На рис. 4 показаний приклад диференціальної дифрактограми для термообробленого при 135°C крохмалю. Відхилення інтенсивності рефлексів від нуля на диференціальному графіку

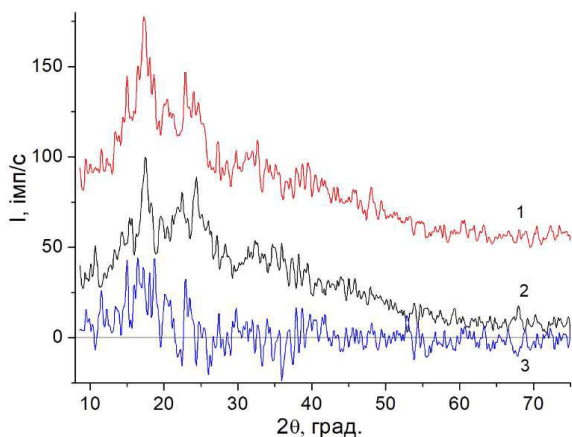


Рис. 4. Дифрактограми нативного картопляного крохмалю до (2) і після (1) його термообробки при 135°C (верхня крива зміщена вгору на 50 імпл/с). У нижній частині рисунка показано диференціальну дифрактограму (3)

мають переважно невиражений характер «шуму» (хаотичних відхилень у більший і менший бік), що зумовлено аморфним характером більшої частини крохмалю. Разом з тим, на диференціальній дифрактограмі термообробленого крохмалю на ділянці $2\theta=10-20^\circ$ спостерігаються зростання інтенсивностей рефлексів, що можна пояснити переорієнтацією кристалітів і збільшенням ступеню упорядкованості макромолекул амілози та амілопектину під час нагрівання.

Очевидно, що внаслідок термічного оброблення зміни кристалічної структури можливі у всьому об'ємі гранул, включно із оболонкою. Можна припустити, що зміни в кристалічній структурі модифікованих крохмалів будуть істотно впливати на реологічні характеристики їх клейстерних розчинів.

Дослідження динамічної в'язкості клейстерів

Вимірювання реологічних характеристик клейстерів можна розглядати як один із способів оцінки ефективності модифікації крохмалів. Для підтвердження цього висновку були проведені вимірювання динамічної в'язкості клейстерних розчинів, виготовлених з нативного та термообробленого крохмалів.

Як відомо, крохмальні суспензії у певному інтервалі температур (зазвичай від 55 до 80°C) перетворюються на клейстери і швидко збільшують свою в'язкість. Доведено, що їх в'язкість обумовлена не стільки присутністю набряклих крохмальних гранул, скільки здатністю розчинених у воді полісахаридів утворювати тривимірну сітку, яка утримує більше води, ніж крох-

мальні зерна. Існує думка, що цією здатністю найбільше володіє амілоза. Незважаючи на те, що вона становить меншу частину крохмального зерна, саме її макромолекули визначають в'язкість клейстерів.

Для виготовлення «амілозного» клейстера, тобто клейстеру без амілопектину та включень оболонки (так званих мішечків) крохмальних гранул, наважки крохмалів у кількості 4 г на 100 мл води піддавали нагріванню на водяній бані до температури 80°C протягом 30 хв. Отримані розчини використовували для вимірювання динамічної в'язкості.

На рис. 5 представлені результати вимірювання динамічної в'язкості клейстерів за допомогою ротаційного віскозиметра за температури розчинів 70°C. Встановлено, що залежності динамічної в'язкості (η) від швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) розчинів клейстерів мають вигляд кривих з екстремумом: спочатку в'язкість швидко збільшується з підвищенням величини $\dot{\gamma}$, а потім при швидкостях зсуву 9–12 с^{-1} починає плавно знижуватися.

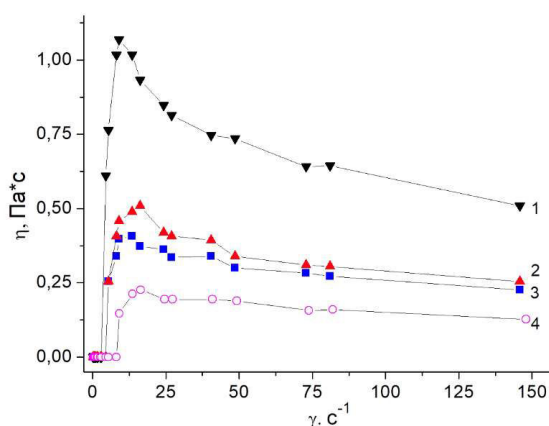


Рис. 5. Криві стаціонарної течії гарячих клейстерів (3,8 мас.%, 70°C) з термообробленого крохмалю без каталізатора впродовж 2,5 (1) і 5 год (2), нативного крохмалю (3) та термообробленого крохмалю з каталізатором впродовж 1 год (4)

Як видно з наданих даних, криві стаціонарної течії досліджених зразків клейстерів змінюються в залежності від умов модифікації крохмалів. Найбільшу в'язкість має клейстер, одержаний термообробкою крохмалю впродовж 2,5 год (максимальне значення в'язкості 1,07 Па·с), а найменшу – клейстер з термообробленого крохмалю з використанням каталізатора (0,23 Па·с).

Пояснення цих закономірностей можливе з точки зору того, що при нагріванні крохмалю вище 100°C спостерігається явище спікання його гранул, що обумовлено їх дегідратацією. Паралельно з фізичним видаленням води з гранул протікають процеси хімічної дегідратації, коли, наприклад, з двох ОН-груп поряд розташованих молекул амілози утворюється ефірний зв'язок —О— і відщеплюється молекула води. В результаті такої взаємодії збільшується ступінь полімеризації амілози та зменшується її молярна концентрація в об'ємі гранули (за рахунок зростання молекулярної маси).

Очевидно, що зростання ступеня полімеризації полімеру має обумовлювати підвищення в'язкості розчинів. Непропорційну зміну в'язкості клейстерів, виготовлених з термічно оброблених крохмалів протягом 2,5 та 5 год можна пояснити різним ступенем перебігу процесів деструкції макромолекул та їх зшивання (реполімеризації), а також характером їх структурних змін. Наприклад, з лінійних молекул амілози після процесів розщеплення та зшивання можуть утворюватися розгалужені молекули, а їх вплив на в'язкість розчинів може змінюватися непередбачувано внаслідок порушення структури міжмолекулярних зв'язків в об'ємі розчину при утворенні гелю.

При аналізі кривих течії структурованих розчинів загальноприйнято представляти результати вимірів у логарифмічних координатах. У логарифмічних координатах дані рис. 5 мають вигляд кривих з максимумом (рис. 6). Цікаво відзначити, що якщо для кривих у координатах

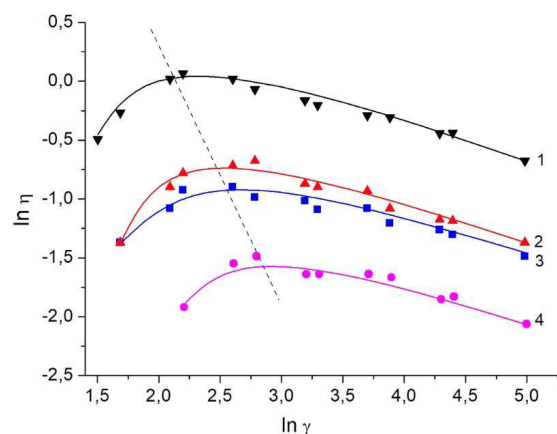


Рис. 6. Криві стаціонарної течії у подвійних логарифмічних координатах для гарячих клейстерів (3,8 мас.%, 70°C) з термообробленого крохмалю впродовж 2,5 (1) і 5 год (2), з нативного крохмалю (3) і термообробленого крохмалю з каталізатором впродовж 1 години (4)

$\eta(\dot{\gamma})$ розташування їх екстремумів по осі швидкості зсуву не корелює з величинами швидкості зсуву, то на графіках у координатах $\ln\eta(\ln\dot{\gamma})$ добре видно, що величини швидкості зсуву, при яких змінюється режим течії, корелюють з в'язкістю розчинів (показано пунктиром на рис. 6): чим нижча величина в'язкості, тим при більшій швидкості зсуву досягається максимум на кривих течії. Такий ефект пояснюється тим, що розкид експериментальних точок легше усереднювати плавною кривою в координатах $\ln\eta(\ln\dot{\gamma})$, ніж кривою з різким екстремумом в координатах $\eta(\dot{\gamma})$.

Аналогічні результати були отримані іншими авторами, наприклад [10,11]. Всі крохмальні клейстери, як правило, демонструють розрідження у широкому діапазоні швидкостей зсуву. Цей ефект добре відомий і пояснюється тим, що зі зростанням швидкості зсуву конформація полімерного ланцюга в розчині змінюється від її нормального стану, в результаті чого заплутані полімерні сегменти поступово розкриваються. Це зменшує взаємодію між сегментами, що зумовлює зниження в'язкості.

Разом з тим, при низьких швидкостях зсуву ($0,1-1\text{ c}^{-1}$) на кривих течії в логарифмічних координатах, одержаних при збільшенні швидкості зсуву, автори [10,11] спостерігали невелике загущення розчинів, яке потім переходило до короткого ньютонівського плато. На нашу думку, таке плато в даному випадку не має відношення до ньютонівського режиму течії, а є результатом логарифмування кривих течії, що призводить до непропорційних змін масштабу по осі $\ln\dot{\gamma}$. Насправді, в нелогарифмічних координатах на кривих течії таке плато відсутнє. Також слід зазначити, що при вимірюванні в'язкості у зворотному напрямі, тобто починаючи з великих швидкостей зсуву та поступово їх зменшуючи, автори [11] ефект максимуму на кривих течії не спостерігали. Це явище гістерезису динамічної в'язкості добре пояснюється «інерційністю» розчинів полімерів, що свідчить про нерівноважну природу досліджуваного явища.

Режим течії, при якому в'язкість розчину збільшується зі зростанням швидкості зсуву, відомий як дилатантна течія. Це досить рідкісне явище немає достатнього теоретичного пояснення. Аналіз літератури показує, що багато авторів показують криві течії для розчинів клейстерів тільки з моменту зменшення в'язкості на кривих стаціонарного перебігу, ігноруючи невелику дилатантну ділянку. Очевидно, це пов'язано з тим, що в даний час не існує загальноприйня-

тої точки зору на природу неньютонівської поведінки полімерних розчинів. Наприклад, найбільш поширене явище зсувного розрідження (що описує спадаючі ділянки на кривих рис. 5 і 6) пояснюється десятками різних моделей. При цьому найбільшого поширення набули емпіричні рівняння з трьома і більш коефіцієнтами, а рівняння, досить строго отримані з мікрореологічної моделі, виявилися придатними тільки для малої кількості систем. Жодна з відомих реологічних моделей не описує адекватно експериментальні дані для досить великої кількості систем [12].

На думку авторів [12], дилатантна поведінка не є самостійним режимом течії, а являє собою поступовий перехід між двома режимами течії у сусідніх інтервалах швидкостей зсуву. Вважається, що основною причиною неньютонівського перебігу є одночасне руйнування та формування агрегатів макромолекул у процесі перемішування рідини. Збільшення розмірів агрегатів призводить до збільшення в'язкості системи. Якщо агрегатів макромолекул у системі немає, то перебіг є ньютонівським. Також в'язкість не змінюється зі збільшенням швидкості зсуву, якщо середній розмір агрегатів часток залишається постійним.

Перехід між різними режимами течії відбувається на певному інтервалі швидкостей зсуву, що визначається природою полімеру. З викладеної точки зору криві течії на рис. 5 та 6 слід пояснити переходом від ньютонівського режиму течії через дилатантні ділянки до псевдопластичної течії клейстерних розчинів. На нашу думку, існування дилатантного режиму течії для клейстерних розчинів добре підтверджується фактом кореляції між положенням екстремуму в'язкості на кривих перебігу та швидкістю зсуву (див. пунктирну лінію на рис. 6).

Також слід враховувати, що хоча амілоза і являє собою лінійний полісахарид глюкози, але у водних розчинах цей полімер самоорганізується у форму клубків і спіралей, що складаються з однієї або двох макромолекул. Це доведено, як експериментально методом ЯМР розчинів, так і методом комп'ютерного моделювання [13]. Очевидно, що міцність таких агрегатів залежить від розмірів макромолекул, їх розгалуженості внаслідок термічної реполімеризації і прийнятої ними конформації.

Проведені дослідження показують, що зміни в кристалічній структурі крохмалів обумовлюють зміни властивостей їх клейстерних розчинів. Відповідно даним авторів [14], які дос-

ліджували вплив розподілу молекул крохмалю за довжинами ланцюгів на реологічні властивості крохмальних клейстерів, чим менший ступінь полімеризації біополімерів амілози та амілопектину, тим менша в'язкість клейстеру за інших рівних умов (концентрації, температури, швидкості зсуву тощо). Тому відмінності у в'язкості вивчених нами клейстерів, можна інтерпретувати як збільшення ступеню полімеризації макромолекул амілози у напрямку: термооброблений крохмаль в присутності каталізатору, нативний крохмаль, термооброблений крохмаль без використання каталізатору впродовж 5 год та термооброблений крохмаль без використання каталізатору впродовж 2,5 год.

Висновки

Мікроскопічні і рентгенофазові дослідження декстринів у порівнянні з нативним крохмалем свідчать про зміну кристалічної структури крохмалю в результаті його термообробки. Зменшення розмірів частинок крохмалю та збільшення інтенсивності рефлексів дифрактограм в інтервалі 10–20° добре пояснюється дегідратацією та зміною ступеню упаковки макромолекул біополімерів внаслідок їх термічних перетворень.

Встановлено, що в'язкості клейстерів декстринів в порівнянні з нативним крохмалем залежать від умов їх синтезу і змінюються в напрямку: крохмаль, термооброблений в присутності кислотного каталізатору, < нативний крохмаль < крохмаль, термооброблений впродовж 5 год без каталізатору, < крохмаль, термооброблений впродовж 2,5 год без каталізатору.

Можна допустити, що при термообробленні крохмалю впродовж 2,5 год його ступінь полімеризації спочатку різко підвищується. При подальшій термообробці (5 год нагрівання за температури 135°C) ступінь полімеризації зменшується, але клейстери з такого декстрину все одно не мають меншої в'язкості в порівнянні з клейстером нативного крохмалю.

Таким чином, не всі декстрини є продуктами розкладання крохмалю. Нагрівання крохмалю без кислотного каталізатора призводить до збільшення ступеню його полімеризації. Зниження в'язкості клейстерів спостерігається тільки для декстрину, одержаного термообробкою крохмалю в присутності хлоридної кислоти, як каталізатора. Очевидно, кислота сприяє процесу деструкції полісахаридів, що призводить до зменшення молекулярної маси та ступеню полімеризації крохмалю. На нашу думку, термічно оброблені крохмалі слід поділяти на дві окремі

групи: з підвищеним та зі зниженим ступенем полімеризації амілози.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Apriyanto A., Compart J., Fettke J. A review of starch, a unique biopolymer – structure, metabolism and in planta modifications // *Plant Sci.* – 2022. – Vol.318. – Art. No. 111223.

2. *Nonthermal* physical modification of starch: an overview of recent research into structure and property alterations // Wu Z., Qiao D., Zhao S., Lin Q., Zhang B., Xie F. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2022. – Vol.203. – P.153-175.

3. A review of the chemical modification techniques of starch // Masina N., Choonara Y.E., Kumar P., du Toit L.C., Govender M., Indermun S., Pillay V. // *Carbohydr. Polym.* – 2017. – Vol.157. – P.1226-1236.

4. Effect of dry heat treatment on multi-structure, physicochemical properties, and in vitro digestibility of potato starch with controlled surface-removed levels // Zhang Q., Duan H., Zhou Y., Zhou S., Ge X., Shen H., Li W., Yan W. // *Food Hydrocolloids.* – 2022. – Vol.134. – Art. No. 108062.

5. Li C. Recent progress in understanding starch gelatinization – an important property determining food quality // *Carbohydr. Polym.* – 2022. – Vol.293. – Art. No. 119735.

6. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch // Miles M.J., Morris V.J., Orford P.D., Ring S.G. // *Carbohydr. Res.* – 1985. – Vol.135. – No. 2. – P.271-281.

7. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation // Donmez D., Pinho L., Patel B., Desam P., Campanella O. // *Curr. Opin. Food Sci.* – 2021. – Vol.39. – P.103-109.

8. Changes in crystal structure of chickpea starch samples during processing treatments: an X-ray diffraction and starch moisture analysis study // Sun Y., Ye H., Hu B., Wang W., Lei S., Wang X., Zhou L., Zeng X. // *Carbohydr. Polym.* – 2015. – Vol.121. – P.169-174.

9. Hong S.-R., Yoo B. Effect of resistant starch (RS3) addition on rheological properties of wheat flour // *Starch.* – 2012. – Vol.64. – No. 7. – P.511-516.

10. Rheological nature and dropping performance of sweet potato starch dough as influenced by the binder pastes // Wang Y., Ye F., Liu J., Zhou Y., Lei L., Zhao G // *Food Hydrocolloids.* – 2018. – Vol.85. – P.39-50.

11. Rheological and textural insights into the blending of sweet potato and cassava starches: in hot and cooled pastes as well as in fresh and dried gels // Li S., Ye F., Zhou Y., Lei L., Zhao G. // *Food Hydrocolloids.* – 2019. – Vol.89. – P.901-911.

12. Матвеевко В.Н., Кирсанов Е.А. Структурное обоснование неньютоновского течения // *Вестн. Моск. Ун-та.* – 2017. – № 2. – С.59-82.

13. Sattelle B., Almond A. Microsecond kinetics in model single- and double-stranded amylose polymers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol.16. – P.8119-8126.

14. The effects of the chain-length distributions of starch molecules on rheological and thermal properties of wheat flour paste // Zhang Z., Li E., Fan X., Yang C., Ma H., Gilbert R.G. // *Food Hydrocolloids.* – 2020. – Vol.101. – Art. No. 105563.

Надійшла до редакції 13.12.2022

THE EFFECT OF HEAT TREATMENT OF STARCH ON ITS CRYSTAL STRUCTURE AND DYNAMIC VISCOSITY OF STARCH PASTES

V.D. Myrhorodska-Terentieva*, M.V. Nikolenko, K.O. Bukhal, T.M. Avdiienko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

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

Analysis of literature data shows the uncertainty of a number of issues of the starch dextrinization process, namely the patterns of the change in the crystal structure of starch during heat treatment and the dependence of the viscosity of starch pastes of dextrans on the conditions of starch heat treatment. These questions were chosen as the topic of this study. A decrease in the average size of starch particles by 2.7 mm and an increase in the intensity of reflexes of diffractograms in the range of $2\theta=10-20^\circ$ after its heat treatment at 135°C (the temperature at which the dextrinization process starts) are well explained by dehydration and a change in the degree of crystallization of biopolymer macromolecules due to their thermal transformations. The dependence of the dynamic viscosity of hot pastes on their shear rate was studied. The steady shear flow curves showed the presence of dilatant areas as a transition from the Newtonian flow regime to the pseudoplastic flow of starch pastes. It was found that the viscosities of heat-treated starch pastes depend on the processing conditions; the viscosities increase in the following order: starch heat-treated in the presence of an acid catalyst; native starch; starch heat-treated without a catalyst for 5 hours; and starch heat-treated without a catalyst for 2.5 hours. It was proposed to divide dextrans into two separate groups: with an increased and with a reduced degree of amylose polymerization.

Keywords: dextrin; amylose; X-ray phase analysis; steady shear flow curve; dilatant flow.

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. Wu Z, Qiao D, Zhao S, Lin Q, Zhang B, Xie F. Nonthermal physical modification of starch: an overview of recent research into structure and property alterations. *Int J Biol Macromol.* 2022; 203: 153-175. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2022.01.103.

3. Masina N, Choonara YE, Kumar P, du Toit LC, Govender M, Indermun S, et al. A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydr Polym.* 2017; 157: 1226-1236. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.094.

4. Zhang Q, Duan H, Zhou Y, Zhou S, Ge X, Shen H, et al. Effect of dry heat treatment on multi-structure, physicochemical properties, and in vitro digestibility of potato starch with controlled surface-removed levels. *Food Hydrocolloids*. 2023; 134: 108062. doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.108062.
5. Li C. Recent progress in understanding starch gelatinization – an important property determining food quality. *Carbohydr Polym*. 2022; 293: 119735. doi: 10.1016/j.carbpol.2022.119735.
6. Miles MJ, Morris VJ, Orford PD, Ring SG. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr Res*. 1985; 135: 271-281. doi: 10.1016/S0008-6215(00)90778-X.
7. Donmez D, Pinho L, Patel B, Desam P, Campanella O. Characterization of starch–water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. *Curr Opin Food Sci*. 2021; 39: 103-109. doi: 10.1016/j.cofs.2020.12.018.
8. Sun Y, Ye H, Hu B, Wang W, Lei S, Wang X, et al. Changes in crystal structure of chickpea starch samples during processing treatments: an X-ray diffraction and starch moisture analysis study. *Carbohydr Polym*. 2015; 121: 169-174. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.048.
9. Hong SR, Yoo B. Effect of resistant starch (RS3) addition on rheological properties of wheat flour. *Starch*. 2012; 64: 511-516. doi: 10.1002/star.201100170.
10. Wang Y, Ye F, Liu J, Zhou Y, Lei L, Zhao G. Rheological nature and dropping performance of sweet potato starch dough as influenced by the binder pastes. *Food Hydrocolloids*. 2018; 85: 39-50. doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.07.001.
11. Li S, Ye F, Zhou Y, Lei L, Zhao G. Rheological and textural insights into the blending of sweet potato and cassava starches: in hot and cooled pastes as well as in fresh and dried gels. *Food Hydrocolloids*. 2019; 89: 901-911. doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.11.041.
12. Matveenko VN, Kyrzanov EA. Strukturnoe obosnovanye neniutonovskoho techeniya [Structural explanation of non-Newtonian flow]. *Vestn Mos Univ*. 2017; 2: 59-82. doi: 10.3103/S0027131417020031.
13. Sattelle BM, Almond A. Microsecond kinetics in model single- and double-stranded amylose polymers. *Phys Chem Chem Phys*. 2014; 16: 8119-8126. doi: 10.1039/c4cp00570h.
14. Zhang Z, Li E, Fan X, Yang C, Ma H, Gilbert RG. The effects of the chain-length distributions of starch molecules on rheological and thermal properties of wheat flour paste. *Food Hydrocolloids*. 2020; 101: 105563. doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.105563.