

Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт

161 Хімічні технології та інженерія

Студентська наукова робота

Модифікація нативного крохмалю неорганічними окисниками

Шифр «_____STARCH_____»

ЗМІСТ

ВСТУП		3
1	ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	4
	1.1 Загальна характеристика нативного крохмалю та його властивості	4
	1.2 Фізико-хімічні властивості модифікованих крохмалів	5
	1.3 Види модифікованих крохмалів	6
	1.4 Розщеплені окиснені крохмалі	7
2	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	9
	2.1 Апаратура, матеріали, реактиви	9
	2.2 Теоретичні основи методу окиснення нативного крохмалю	10
	2.3 Методика отримання окисненого крохмалю	11
	2.4 Блок-схема процесу окиснення	12
	2.5 Моделювання хіміко-технологічного процесу одержання окисненого крохмалю	13
	2.6 Визначення кінематичної в'язкості одержаних зразків модифікованого крохмалю	17
	2.7 Дослідження реологічних властивостей за допомогою ротаційного віскозиметру	18
	2.8 Потенціометричні дослідження перебігу процесу окиснення	21
	2.9 Рентгенофазовий аналіз	24
	2.10 Інфрачервона спектроскопія	26
	2.11 Контроль якості	29
ВИСНОВКИ		30
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ		31
ДОДАТКИ		35

ВСТУП

У сучасній харчовій промисловості використовуються різноманітні харчові добавки, які регулюють консистенцію харчових систем. Зокрема, це група гелеутворювачів, стабілізаторів та згущувачів, до яких відносяться продукти різних модифікацій нативних крохмалів.

Крохмаль – це цінний полісахарид, який необхідний для харчування людини і забезпечення функціонування її організму. Широкому застосуванню крохмалю сприяють його технологічні властивості: здатність до набухання і клейстеризації, а також структуроутворення. Властивості нативного крохмалю не завжди відповідають технологічним режимам виробництва харчових продуктів, тому використовують модифіковані крохмалі із заданими певними властивостями: розчинність у холодній воді, в'язкість клейстеру, прозорість водного розчину, здатність до кристалізації та ін.. Модифікація крохмалів відбувається за допомогою фізичних, хімічних, фізико–хімічних, біологічних факторів. На сьогоднішній день продовжуються дослідження особливостей та механізмів модифікації крохмалю з метою більш широкого використання модифікованих крохмалів для розробки нових харчових продуктів.

Тому актуальним залишається питання вивчення особливостей проходження процесу хімічної модифікації, визначення зміни структури крохмалю після модифікації та впливу різних способів оброблення нативного крохмалю на фізико-хімічні властивості готового продукту. Об'єктом дослідження роботи є процес хімічної модифікації нативного крохмалю неорганічними окисниками.

Таким чином, вивчення особливостей одержання окисненого крохмалю для створення сучасних вискоєфективних технологій, залишається актуальним питанням для харчового виробництва та інших галузей промисловості.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальна характеристика нативного крохмалю та його властивості

Нативний крохмаль – природний полімер, в якому мономери (залишки α -D-глюкопіранози) зв'язані α -(1 $\rightarrow$ 4)- та α -(1 $\rightarrow$ 6)-глюкозидними зв'язками, утворюючи амілозу (полімер лінійної будови) та амілопектин (полісахарид розгалуженої будови). Крохмальні фракції (амілоза та амілопектин) компактно упаковані в крохмальні зерна (гранули).

Амілоза являє собою довгі нерозгалужені ланцюги, які містять 100-2000 α -D-глюкопіранозних залишків, з'єднаних α -(1 $\rightarrow$ 4)-глюкозидними зв'язками. Амілопектин складається з безлічі коротких та розгалужених поліглюкозидних ланцюгів, кожна з яких в середньому складається з 17 – 26 залишків α -D-глюкопіранози [1].

До основних фізико-хімічних властивостей крохмалю, що мають велике значення для харчових продуктів відносяться здатність крохмалю до клейстеризації, в'язкість клейстеризованих розчинів та їх здатність утворювати желе. Здатність до клейстероутворення крохмалю проявляється при його нагріванні у воді та зумовлена наявністю в крохмалі амілопектину. Клейстеризація крохмалю проявляється в процесі його нагрівання у воді і проходить три фази [2]. Як правило, великі крохмальні зерна клейстеризуються за нижчої температури, ніж дрібні. Температуру, що відповідає руйнуванню внутрішньої структури крохмальних зерен, називають температурою клейстеризації. Температура клейстеризації крохмалю – величина досить постійна, і концентрація крохмалю майже не впливає на неї. Зазвичай температура клейстеризації знаходиться в межах 60-70°C [3].

В'язкість крохмального клейстеру має дуже важливе практичне значення. В'язкість амілопектинової фракції вища, ніж амілозної, внаслідок розгалуженої будови молекули амілопектину (внутрішнє тертя у розчинах з такими об'ємними молекулами більше). Чим більшу в'язкість має клейстер, що містить

певну кількість крохмалю, тим менше його треба витратити для отримання продуктів з необхідною в'язкістю. Картопляний крохмаль дає клейстер зі значно більшою (в середньому) в'язкістю, ніж кукурудзяний [4].

У молекулі крохмалю є багато вільних гідроксильних груп, які здатні вступати в хімічні реакції з багатьма сполуками і утворювати етери й різні похідні. На цьому засновано отримання різних модифікованих його похідних [3].

1.2 Фізико-хімічні властивості модифікованих крохмалів

Природні властивості крохмалю можуть бути змінені в результаті фізичного, хімічного, біологічного або комбінованого впливу [4].

Реакційноздатні центри в полімерних молекулах крохмалю: 1) гідроксильні групи глюкозних структурних одиниць, активність яких по відношенню до хімічних реагентів змінюється в ряду $\text{ОН при } \text{C}_6 > \text{ОН при } \text{C}_2 > \text{ОН при } \text{C}_3$; 2) α -глікозидні зв'язки, що з'єднують глюкозні структурні одиниці в полімерні ланцюги; 3) кінцеві залишки D-глюкопіраноз, що володіють відновлювальною здатністю [5].

Нативні крохмалі здатні до утворення клейстерів, які мають ряд недоліків: вони чутливі до дії температур, схильні до синерезису, недостатньо стабільні при зберіганні.

Основними перетвореннями, які зазнають крохмалі під час модифікації є наступні:

1) розщеплення (деполімеризація) полісахаридних компонентів крохмалю зі збереженням або без збереження зернистої структури;

2) збільшення кількості наявних або поява нових функціональних груп, перебудова структури полісахаридних ланцюгів в результаті транsgліколізування.

3) втрата зернами крохмалю первинної структури і набуття ними після дегідратації нової структури;

4) взаємодія гідроксильних груп крохмалю з різними хімічними речовинами з утворенням етерних зв'язків і приєднанням їх залишків;

5) одночасна полімеризація блоків часткового гідролізу крохмалю й інших мономерів (сополімеризація) з утворенням нових сполук [1].

Модифікацію крохмалю зазвичай проводять використовуючи соляну або сірну кислоту, нагріваючи суспензію нижче температури клейстеризації крохмалю. Основною хімічною реакцією в цих умовах буде розщеплення легкодоступних глікозидних зв'язків [6].

За змінами, що відбуваються в нативних крохмалях, можна виділити чотири основні модифікації: набухання, деполімеризація, поперечне зшивання полімерних ланцюгів, стабілізація.

1.3 Види модифікованих крохмалів

Різноманітні модифіковані крохмалі стали необхідними інгредієнтами більшості продуктів харчування. Вони застосовуються у якості згущувачів, стабілізаторів, наповнювачів та емульгаторів і входять до переліку харчових добавок, дозволених до використання у харчових продуктах.

Відповідно до Codex Alimentarius статус харчових добавок включає дев'ятнадцять видів модифікованих крохмалів, із яких 10 дозволено до використання в Україні [6].

Об'єднаний комітет експертів ФАО-ВООЗ з харчових добавок щодо їх безпечності відзначає, що ці крохмалі у разі використання у помірній кількості не проявляють негативної дії на функції організму. Проте за їх вмісту понад 10% спостерігаються розлади в роботі кишкового тракту. Тому Комітет експертів рекомендує нормувати застосування модифікованих крохмалів у харчових продуктах [7].

За змінами, що відбуваються в нативних крохмалях, можна виділити чотири основні модифікації. У таблиці 1.1 представлені основні види модифікованих крохмалів в залежності від способу отримання.

Таблиця 1.1 – Основні види модифікованих крохмалів в залежності від способу отримання

Тип модифікації	Основні групи	Основні підгрупи
Набухання	Набрякаючі крохмалі	Крохмалі розчинні в холодній воді та набухаючі в холодній воді.
Деполімерізація	Розщеплені крохмалі	Декстрини та окиснені крохмалі
Поперечне зшивання полімерних ланцюгів	Зшиті крохмалі	Крохмалі, зшиті хлорокисом фосфору. Крохмалі, зшиті епіхлоргідридом адипінової кислоти
Стабілізація	Стабілізовані крохмалі	Крохмалі зі складним ефірним зв'язком: ацетилюванні фотфатні. Крохмалі з простим ефірним зв'язком – оксиалкільовані

Відомий спосіб одержання модифікованого крохмалю шляхом ферментативного гідролізу нативного з використанням термостабільної α -амілази [8].

1.4 Розщеплені окиснені крохмалі

Розщеплені крохмалі мають коротші (порівняно з нативними) молекулярні ланцюги внаслідок фізичної або хімічної дії. До цього типу крохмалів належать декстрини та окиснені крохмалі. Такі крохмалі мають понижену студнеутворюючу здатність. Зменшена молекулярна маса дозволяє одержувати клейстери високої концентрації та низької в'язкості з підвищеною плівкоутворюючою здатністю [9].

Підгрупою розщеплених крохмалів є окиснені крохмалі [10]. Такі крохмалепродукти відрізняються від звичайних крохмалів зниженою молекулярною масою полісахаридів і появою в елементарних ланках нових функціональних груп – карбонільних і карбоксильних. Зниження

молекулярної маси надає окисненням крохмалю здатність утворювати клейстер низької в'язкості, особливо при високій температурі, тому ці крохмалепродукти називають «рідкокиплячими».

Схематичне зображення основних напрямків перетворень при окисненні елементарної ланки полісахариду різними окисниками наведено на рисунку 1.1.

Дія окисників не є цілком селективною, однак при використанні окремих реагентів у певних умовах внесок будь-якого напрямку може бути досить значним [11].

Основними показниками, що характеризують якість окиснених крохмалів, є міцність крохмального студню (має бути не нижче 800 г), плинність або в'язкість клейстеру, желуюча здатність.

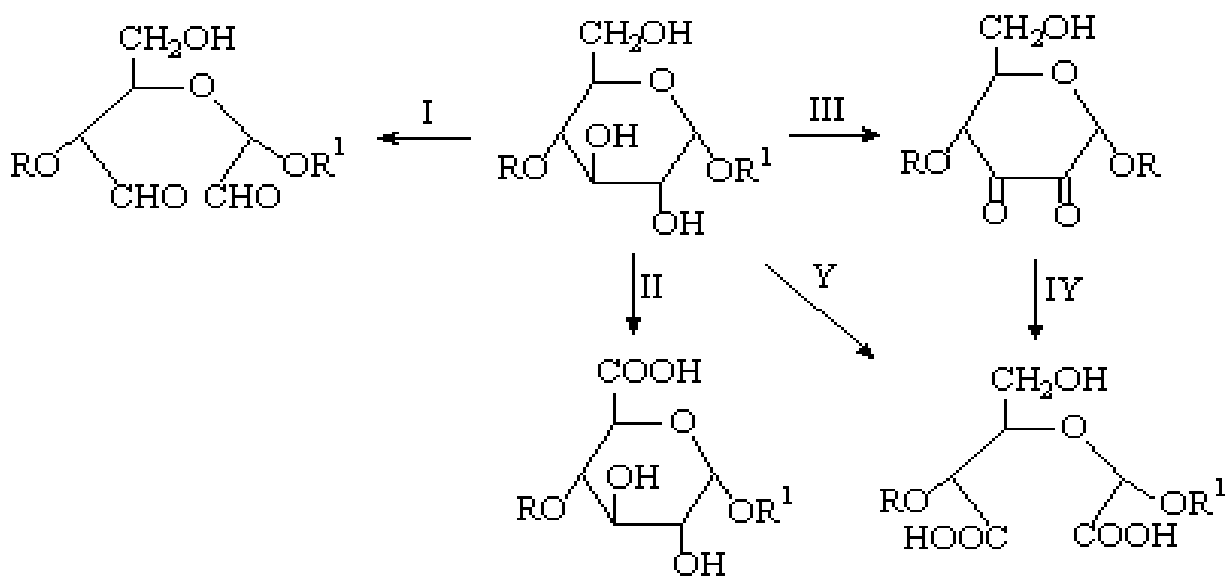


Рисунок 1.1 – Схема основних напрямків перетворень крохмалю при дії окисників.

При використанні в якості окисника бромата калію, перманганату калію і гіпохлориту кальцію отримують крохмаль з невисоким ступенем окиснення, який використовується в хлібопечінні. Такий крохмаль (витрата 0,5 мас.% від маси борошна) покращує фізичні властивості тіста, його газотримуючу здатність [12].

2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Апаратура, матеріали, реактиви

В процесі науково-дослідної роботи були використані наступні прилади, матеріали та реактиви:

- Ваги лабораторні загального призначення спеціального класу точності за ДСТУ EN 45501:2007 з найбільшою межею зважування 200 г [13];
- Термометр рідинний за ГОСТ 28498–90 з інтервалом вимірювальних температур від 0 до 100 °С [14];
- Посуд лабораторний скляний. Посуд мірний. ДСТУ ISO 4787:2009 [15];
- Фільтри паперові марки ФОМ за ГОСТ 12026–76 [16];
- Вода дистильована за ГОСТ 6709 [17];
- Крохмаль картопляний ДСТУ 4286:2004 [18];
- Перманганат калію за ГОСТ 20490–75 [19];
- Перекис водню за ГОСТ 177-88 [20];
- Соляна кислота за ГОСТ 3118–77 [21];
- Натрій двууглекислий за ГОСТ 2156-76 [22];
- Шафа сушильна з терморегулятором ГОСТ 7365–55 [23];
- Плитка електрична нагрівальна за ГОСТ 14919 [24];
- Віскозиметр капілярний скляний ВЛЖ-2 за ГОСТ 10028–81 [25];
- Ротаційний віскозиметр Rheotest RV2.1 за ГОСТ 29226-91 [26];
- Універсальний іономір ЄВ-74, відповідає 2 групі за ГОСТ 22261–76 [27];
- Рентгенівський дифрактометр ДРОН-2 за ГОСТ 16865-79 [28];
- Шарова мельниця за ГОСТ 10141-91 [29];
- Спектрометр Spectrum ВХ американської фірми PERKIN ELMER за ГОСТ 26874-86 [30].

2.2 Теоретичні основи методу окиснення нативного крохмалю

Окиснені крохмалі одержують окисненням нативного крохмалю різними окисниками: перманганатом калію, перекисом водню, гіпохлоритом натрію та ін. Окиснення крохмалю відбувається при температурі нижче точки клейстеризації крохмалю, тому після обробки зерна крохмалю можуть бути легко відділені від рідкої фази, що містить неорганічні речовини. У зв'язку з цим окиснені крохмалі застосовують як для технологічних процесів виробництва харчових продуктів, так і для технічних цілей [11].

В результаті обробки окисниками відбувається гідролітичне розщеплення глюкозидних зв'язків з утворенням альдегідних груп, окисненням спиртових груп в альдегідні, а потім і в карбоксильні групи (рис. 2.1). Ступінь окиснення, виражена за ступенем розщеплення крохмалю або за кількістю утворених груп $-\text{COOH}-$ та $-\text{CONH}-$, залежить від кількості реагенту та умов проведення реакції. В залежності від умов окисненню можуть піддаватися як первинні, так і вторинні групи глюкопіранозних структурних одиницю крохмалю.

При дії окисників на крохмаль можливе протікання наступних хімічних реакцій:

- деструкція з утворенням альдегідних груп;
- окиснення первинних гідроксильних груп ангідроглюкозних одиниць до альдегідних груп;
- окиснення альдегідних груп до карбоксильних;
- окиснення вторинних гідроксильних груп у C_2 - або у C_3 -атому чи у обох атомів одночасно до кетогруп;
- при окисненні крохмалю йодною кислотою відбувається розщеплення валентного зв'язку між другим та третім вуглецевими атомами глюкозного залишку з окисненням їх гідроксильних груп до альдегідних.

В залежності від умов окисненню можуть піддаватися як первинні, так і вторинні групи глюкопіранозних структурних одиницю крохмалю (рисунок 2.1) [5].

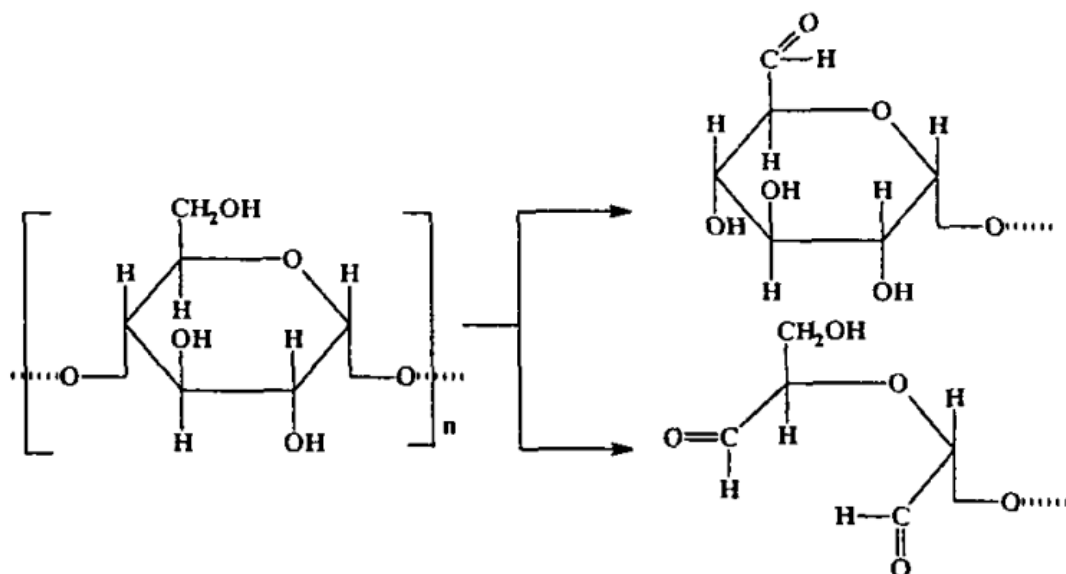


Рисунок 2.1 – Механізм окиснення крохмалю

Утворення водородних зв'язків в окиснених крохмалях сприяє до зменшення схильності до ретроградації, що призводить до формування клейстерів з пониженою в'язкістю та підвищеної прозорості.

2.3 Методика отримання окисненого крохмалю

Технологія отримання окиснених крохмалів включає наступні етапи: приготування суспензії крохмалю; введення окисника і проведення реакції окиснення; відділення реагентів, промивання і висушування продукту.

При окисненні крохмалю перманганатом калію в кислому середовищі отримують желуючий крохмаль. Для одержання окисненого крохмалю з нативного картопляного крохмалю використовували метод хімічного оброблення.

Був використаний картопляний крохмаль вищого ґатунку виробника «Vitamin» за ДСТУ 4286:2004 [18], країна походження Україна. Для приготування крохмального молока 6 г крохмалю розчиняють в 85 мл дистильованої води. Молоко крохмалю підігрівають при температурі 40°C, підкисляють соляною кислотою (1-3% від сухої речовини) і додають перманганат калію (0,15% від сухої речовини), підтримуючи при цьому задану температуру. Тривалість процесу складає 40 хв, після закінчення якого зникає характерне фіолетове забарвлення суспензії та одержується модифікований крохмаль.

Потім отриману суміш кількісно переносять на паперовий фільтр для воронки Бюхнера і відфільтровують під вакуумом. На воронці крохмальне молоко 1-2 рази нейтралізують карбонатом натрію після чого 3-4 рази промивають дистильованою водою.

Після цього осад висушують на паперовому фільтрі в сушильній шафі: при температурі не більше 50°C, яка є оптимальною температурою для видалення вологи, адже при більший можливий початок процесу декстринізації.

Висушування проводять до повного видалення залишкової води. Для того, щоб знати масу крохмалю після прожарювання, зважують тигельок перед прожарюванням, поміщають в нього крохмаль і знову зважують. Після прожарювання, тиглі охолоджують і зважують повторно [31].

2.4 Блок-схема процесу окиснення

Згідно літературних даних та проведених експериментальних досліджень розроблена блок-схема окиснення крохмалю перманганатом калію, яка наведена на рисунку 2.2.

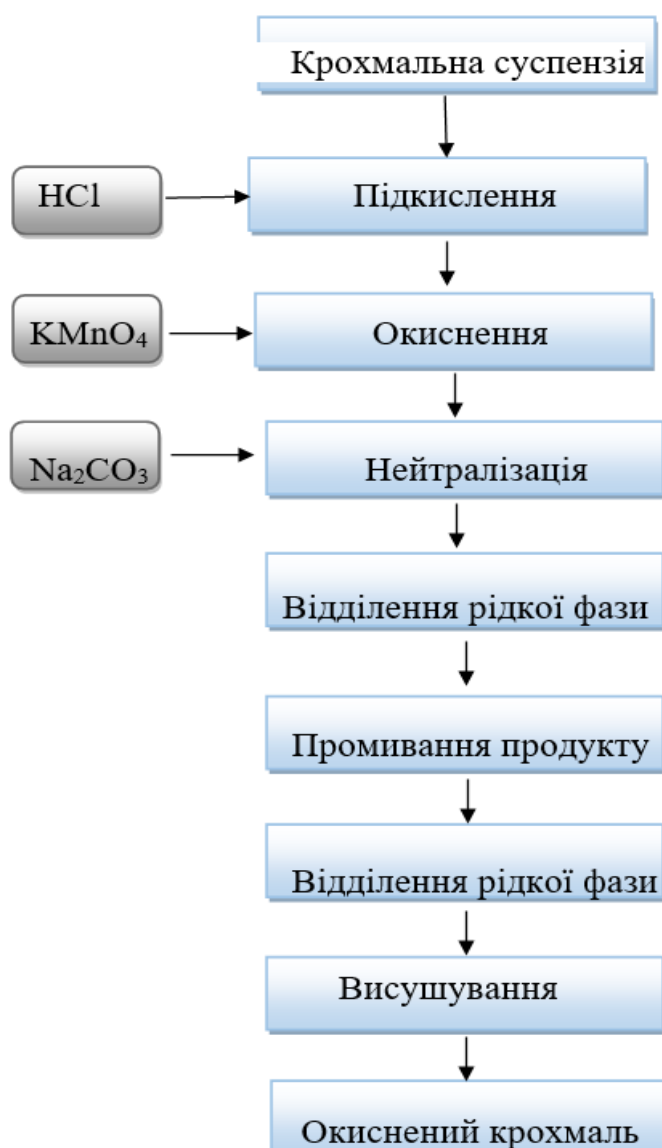


Рисунок 2.2 – Блок-схема процесу окиснення крохмалю

2.5 Моделювання хіміко-технологічного процесу одержання окисненого крохмалю

Однією з важливих задач планування експерименту є мінімізація витрат при проведенні дослідження. Саме через це ставиться завдання одержання даних з максимальною точністю. Однак це вимагає підвищення числа експериментів, а виходить, збільшується і його вартість. Внаслідок цього

виникає задача оптимізації постановки експерименту [32]. Нами було обрано метод повнофакторного експерименту (ПФЕ), тому що окиснений крохмаль – складна багатокомпонентна система. ПФЕ передбачає дослідження спільної дії основних параметрів і дозволяє при правильній організації процесу дослідження істотно скоротити загальне число експериментів у порівнянні з однофакторним експериментом [33].

У якості факторів експерименту нами були обрані: час (X_1), концентрація окисника (X_2) та температура реакції (X_3).

В якості функції відгуку (Y) обрана в'язкість модифікованого крохмального молока. Була обрана саме така функція відгуку, тому що вона є важливим фактором при формуванні крохмального клейстеру.

Було обрано такі вихідні дання для складання матриці багатофакторного експерименту:

- Нульовий рівень факторів: $X_1 = 40$ хв; $X_2 = 1,09$ мл; $X_3 = 40^\circ\text{C}$.
- Інтервали варіювання факторів складатимуть 10 хв, 0,36 мл та 10°C відповідно для часу, концентрації та температури реакції.

Результати розрахунків рівнів факторів для проведення повного факторного експерименту представлені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Рівні факторів і інтервали їх варіювання

Фактори	Нульовий рівень	Інтервал варіювання	Верхній рівень	Нижній рівень
X_1	40	10	50	30
X_2	1,09	0,36	1,45	0,73
X_3	40	10	50	30

Матриця планування повного факторного експерименту типу 3^n , з усіма можливими комбінаціями факторів при їхньому варіюванні на двох незалежних змінних, процесу отримання окисненого крохмалю та результати вимірювання його в'язкості приведені у табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Матриця планування експерименту для двох незалежних змінних, що варіюються на двох рівнях

№	X_1	X_2	Y_n
1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	Y_2
3	-1	+1	Y_3
4	+1	+1	Y_4
5	-1	-1	Y_5
6	+1	-1	Y_6
7	-1	+1	Y_7
8	+1	+1	Y_8
9	0	0	Y_9

Для контролю протікання реакції було використано віскозиметр капілярний скляний ВЛЖ-2. Результати ПФЕ приведені у таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 – Результати повного факторного експерименту за допомогою визначення кінематичної в'язкості

№ зразка	X_1	X_2	X_3	ν , мм ² /с
1	-1	-1	-1	6,72
2	+1	-1	-1	6,87
3	-1	+1	-1	7,06
4	+1	+1	-1	6,69
5	-1	-1	+1	6,70
6	+1	-1	+1	6,66
7	-1	+1	+1	7,06
8	+1	+1	+1	6,92
9	0	0	0	6,99

Для інтерпретації отриманої моделі наведемо отримане рівняння регресії:

$$Y = 6,58 + 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_1 + 4,9 \cdot 10^{-1} \cdot x_2 - 1,9 \cdot 10^{-2} \cdot x_3 - 2,1 \cdot 10^{-2} \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,5 \cdot 10^{-4} \cdot x_1 \cdot x_3 + 1,6 \cdot 10^{-2} \cdot x_2 \cdot x_3$$

Статистичний аналіз рівняння регресії показав, що рівняння адекватне.

Регресійний аналіз рівнянь математичного опису отримання окисненого крохмалю показує, що найбільший вплив на в'язкість має фактор X_2 (концентрація окисника). Також видно, що фактор X_1 має не такий значний вплив, це свідчить про те, що підвищення концентрації окисника буде впливати на функцію відгуку сильніше, ніж збільшення часу.

Можна побачити, що коефіцієнти перед X_1 та X_2 мають знак «+», це означає, що підвищення часу та температури позитивно впливає на функцію відгуку – в'язкості крохмального молока.

Можна також з'ясувати, що явище синергізму не наявне між факторами X_1 та X_2 . Це означає, що одночасне підвищення концентрації та температури не впливатиме на функцію відгуку сильніше, ніж їхнє окреме збільшення. Найбільше явище синергізму наявне між факторами X_2 та X_3 . Це означає, що одночасне підвищення концентрації та температури впливатиме на функцію відгуку сильніше, ніж їхнє окреме збільшення. Менше явище синергізму наявне між факторами X_1 та X_3 .

Для практичного використання отриманої моделі необхідно перейти у рівнянні регресії від кодованих значень до фактичних.

За допомогою програми Statgraphics було отримано об'ємну поверхню відгуку та її інтерпретацію (двомірне зображення на площині).

Одержана математична модель процесу окиснення крохмалю в модельних умовах показала, що визначальним фактором процесу є концентрація окисника. Не такий значний вплив має зміна часу модифікації, при більшій тривалості в'язкість крохмалю зменшується. Оптимальні параметри отримання окисненого крохмалю: модифікація протягом 40 хв, концентрація окисника 1,09 мл 0,1316н при температурі 40°C.

2.6 Визначення кінематичної в'язкості одержаних зразків модифікованого крохмалю

Для визначення в'язкості крохмалю кожену отриману наважку модифікованого крохмалю зважують на технічних вагах, відбирають рівну кількість кожного зразку і переносять в стаканчик, доливають дистильовану воду до мітки та ретельно перемішують з водою до повного та рівномірного розчинення [25].

Для контролю протікання реакції було використано віскозиметр капілярний скляний ВЛЖ-2.

Розрахунок в'язкості проводять за формулою:

$$\nu = \frac{g}{9,907} \cdot \tau \cdot K \quad (2.1)$$

де K – постійна віскозиметра, $3,044 \text{ мм}^2/\text{с}$;

ν - кінематична в'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$;

τ – час витікання розчину, с;

g – прискорення вільного падіння, $9,81 \text{ м/с}^2$.

Отримані результати кінематичної в'язкості наведено в табл.2.4.

Таблиця 2.4 – Кінематична в'язкість отриманих зразків модифікованого крохмалю

№ зразка	1	2	3	4	5	6	7	8	9
В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$	6,72	6,87	7,06	6,69	6,70	6,66	7,06	6,92	6,99

В'язкість нативного картопляного крохмалю складає $7,3 \text{ мм}^2/\text{с}$. З таблиці видно, що отримані модифіковані крохмалі мають меншу в'язкість. Середнє

значення кінематичної в'язкості модифікованих зразків складає 6,8 мм²/с. Це свідчить про протікання процесу модифікації.

Зразки окисненого крохмалю відрізняються один від одного в залежності від умов проходження модифікації. Оскільки харчові кулінарні вироби, що отримуються з певним вмістом крохмалю, повинні мати різну в'язкість та володіти різними властивостями, то необхідно правильно обирати необхідні для цього умови проведення окиснення.

2.7 Дослідження реологічних властивостей за допомогою ротаційного віскозиметру

Здатність до клейстероутворення зумовлена наявністю в крохмалі амілопектину. Клейстеризація крохмалю проявляється в процесі його нагрівання у воді і проходить три фази [3]:

- у першій фазі нагрівання вода повільно і оборотно поглинається зернами крохмалю, причому відбувається їх обмежене набрякання;

- друга фаза характеризується тим, що зерна швидко набрякають, у багато разів збільшуючись, поглинаючи велику кількість води і швидко втрачаючи свою кристалічну структуру; в'язкість крохмальної суспензії швидко зростає, і невелика кількість крохмалю розчиняється у воді;

- у третій фазі набрякання, що відбувається за підвищених температур, зерна стають майже безформними мішечками, з яких вимилася найбільш розчинна частина крохмалю.

Дослідження реологічних властивостей проводились на кафедрі технологій палив, полімерних та поліграфічних матеріалів ДВНЗ УДХТУ за допомогою ротаційного віскозиметру.

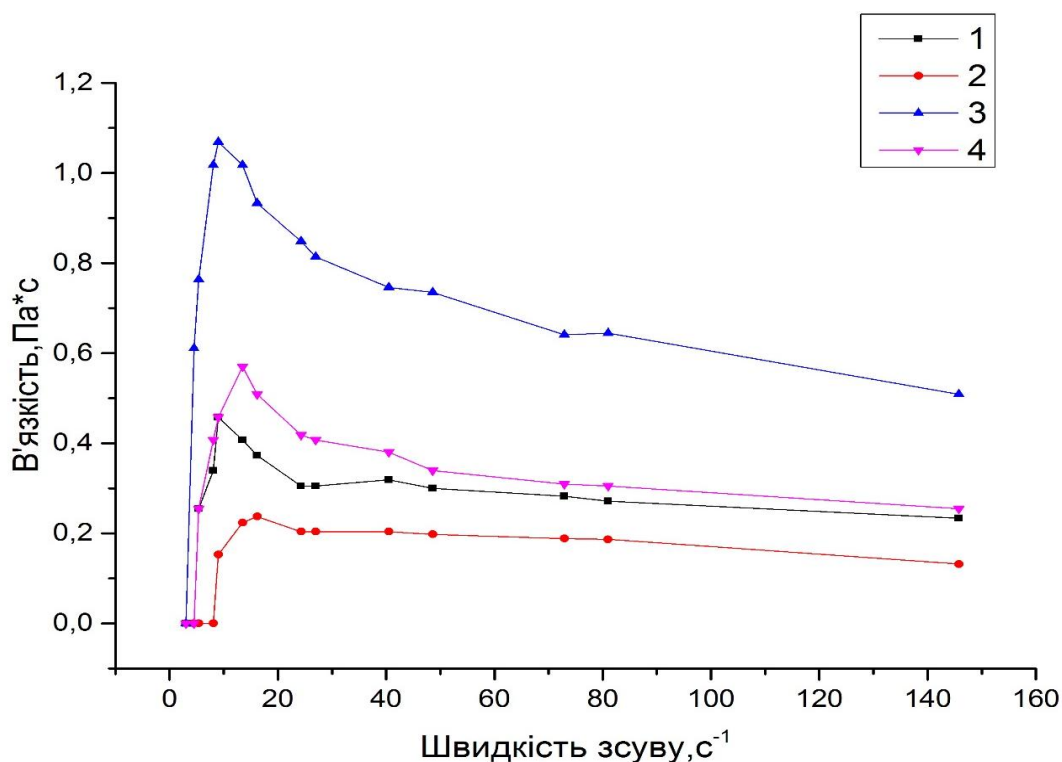
Нами був використаний віскозиметр ротаційний Rheotest RV2.1 в діапазоні швидкостей зсуву від 0,56 до 4860 с⁻¹, напруга зсуву τ – от 40 до 2,2 · 10⁵ Па. Суть досліду при визначенні в'язкості полягає у вимірюванні обертаючого моменту при заданій кутовій швидкості або по кутовій швидкості

при заданому моменті. Для цих цілей віскозиметр ротаційний забезпечено динамометричним пристроєм. Пристрої, що застосовуються в віскозиметрах ротаційних для вимірювання моментів і кутових швидкостей, підрозділяються на механічні та електричні. Подальші розрахунки ведуться на підставі теорії методу ротаційної віскозиметрії.

Для обробки результатів було використано програму Origin 9.1.

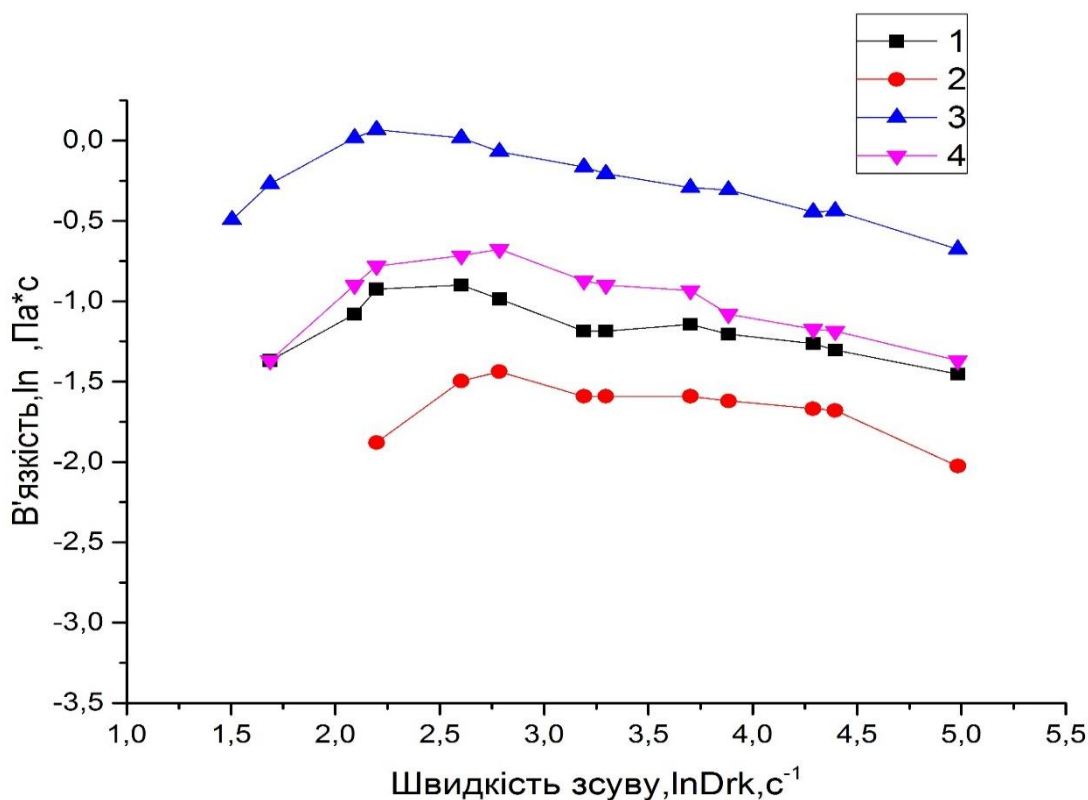
Було досліджено залежність в'язкості від швидкості зсуву для отриманих зразків модифікованого крохмалю та нативного картопляного крохмалю. Для порівняння була досліджена в'язкість зразків декстрину отриманих при температурі 120°C та при різному часі витримки – 2,5 або 5 год.

Вимір в'язкості проводили при 65°C. Графіки залежності наведено на рисунках 2.3 та 2.4.



1 – нативний картопляний крохмаль; 2 – модифікований крохмаль, окиснений перманганатом калію; 3 – декстрин, витриманий 2,5 год; 4 – декстрин, витриманий 5 год.

Рисунок 2.3 – Залежність в'язкості від швидкості зсуву при температурі 65°C.



- 1 – залежність логарифму в'язкості від логарифму швидкості зсуву для нативного картопляного крохмалю;
- 2 – залежність логарифму в'язкості від логарифму швидкості зсуву для модифікованого крохмалю, окисненого пермангантом калію;
- 3 – залежність логарифму в'язкості від логарифму швидкості зсуву для декстрину, витриманого 2,5 год;
- 4 – залежність логарифму в'язкості від логарифму швидкості зсуву для декстрину, витриманого 5 год.

Рисунок 2.4 – Залежність логарифму в'язкості від логарифму швидкості зсуву при температурі 65°C.

Проведені дослідження показали, що залежність в'язкості розроблених зразків змінюється в залежності від виду модифікації. У зв'язку з цим, в залежності від того, для яких цілей необхідно використовувати крохмаль, треба обирати найбільш доцільний його вид.

Виходячи із вищезазначених результатів, можна зробити висновок, що найбільшу в'язкість має декстрин, отриманий протягом 2,5 год, а найменшу

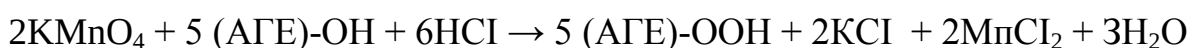
– крохмаль, окиснений перманганатом калію. За органолептичною оцінкою зразок №2 є більш прозорим, однорідним та утворює більш стабільний клейстер, в порівнянні з іншими зразками, що відповідає літературним даним [11].

Отримані, за допомогою ротаційного віскозиметра, криві в'язкості показують, що спочатку йде збільшення в'язкості, що пов'язано з набуханням крохмальних зерен. Потім набряклі крохмальні зерна розриваються і дезінтегруються, що призводить до зменшення в'язкості. Нахил кривих сильно розрізняється для різних крохмалів [34].

2.8 Потенціометричні дослідження перебігу процесу окиснення крохмалю

Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірі електрорушійної сили (ЕРС) оборотних гальванічних елементів, використовується для визначення вмісту речовин у розчині і вимірюванні різних фізико-хімічних величин [35].

Істотний вплив на властивості окиснених крохмалів надають умови їх приготування: витрата реагенту, тривалість обробки, температура реакції, рН середовища, а також якість вихідного крохмалю. Крохмаль, як і інші вуглеводи, легко відновлює KMnO_4 . При додаванні до водної суспензії крохмалю невеликої кількості перманганату калію суспензія стає фіолетовою, а потім швидко набуває бурий колір, обумовлений утворенням діоксиду марганцю. Тому окиснення крохмалю перманганатом калію проводять в кислому середовищі, оскільки за таких умов перманганат окиснюється до безбарвного двовалентного марганцю. Перетворення перманганату в цих умовах реакції протікає з виділенням атомарного кисню, який витрачається на окиснення спиртових груп крохмалю [36].



АГЕ – ангідроглюкозний залишок полісахаридів крохмалю. Відповідно до такої реакції, два моля перманганату окиснюють п'ять гідроксидів АГЕ.

Для вивчення закономірностей процесу окисної модифікації крохмалю розчинами перманганату калію представляло інтерес дослідити динаміку зміни окисно-відновного потенціалу. Відповідно до рівняння Нернста, величина окисно-відновного потенціалу пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ залежить від концентрації іонів та кислотності середовища. Тому по зміні потенціалу можна судити про швидкість зміни концентрації окиснювача, що дозволить обрати оптимальний час такої обробки крохмалю.

Вимірювання окисно-відновного потенціалу проводили на універсальному іонометрі ЕВ-74. В якості індикаторного електроду використовували платиновий мікроелектрод, а в якості електрода порівняння – хлорид срібний електрод. В якості зразків для виміру потенціалу були використані водні суспензії модифікованих зразків крохмалю, окиснених перманганатом калію із концентраціями 0,07% та 0,15%.

Результати дослідження зображені на рис.2.5.

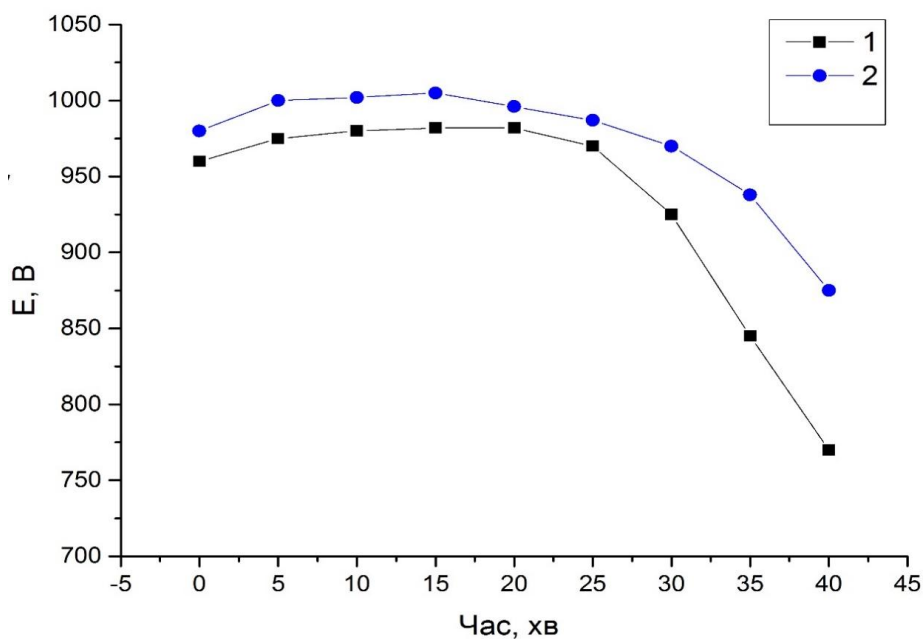


Рисунок 2.5 – Зміна окисно-відновного потенціалу в процесі обробки наважки нативного картопляного крохмалю розчинами перманганату калію: 1 – 0,07% KMnO_4 , 2 – 0,15% KMnO_4 .

Встановлено, що на початку процесу модифікації спостерігається невелике збільшення потенціалу, яке можна пояснити зміною хімічного складу поверхні індикаторного електроду: іони водню і перманганату адсорбуються на поверхні платини, що змінює її електрофізичні властивості. Стаціонарне значення потенціалу встановлюється через 10 хвилин, досягнувши свого максимуму 0,982 В в 0,07% розчинах KMnO_4 та 1,005 В в 0,15% розчинах KMnO_4 . Слід відмітити, що потенціал визначається не тільки концентрацією перманганат-іонів, але і кислотністю розчину. Оскільки експерименти проводили при різних надлишках кислоти, то зміна концентрації перманганату калію з 0,15% до 0,07% не призвела до зменшення потенціалу у два рази.

Відповідно до даних рис. 2.5, очікуване зменшення потенціалу розпочинається лише через 15-25 хвилин процесу окиснення. Відносно швидке зменшення потенціалу добре пояснюється автокаталітичним характером відновлення перманганат-іонів, коли продукти реакції – іони марганцю(II) – виступають каталізатором процесу. На нашу думку, можна рекомендувати для пришвидшення процесу окиснення крохмалю перманганатом калію використовувати добавки солей двовалентного марганцю. Тоді час окиснення з 40 хвилин можна буде зменшити до 20 хвилин.

Проведені дослідження свідчать, що підвищення концентрації кислоти при обробці крохмалю перманганатом калію дозволяє підвищити окисно-відновний потенціал, тобто силу окислювача. Разом з цим слід враховувати, що сама кислота також виступає реагентом-модифікатором крохмалю. Відомо, що кислотна обробка призводить до зміни властивостей крохмалю. Тому і представляло інтерес порівняти властивості крохмалів, що оброблені лише кислотою та окисником в присутності кислоти.

2.9 Рентгенофазовий аналіз

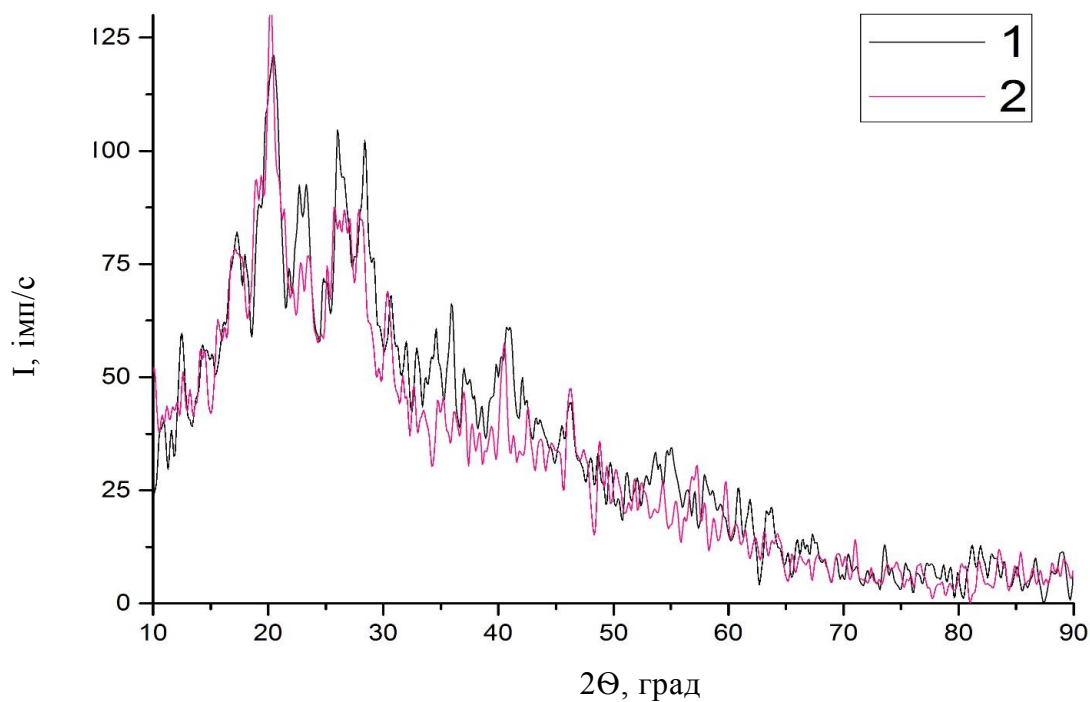
Для з'ясування ступеня впливу процесу модифікації на кристалічність структури картопляного крохмалю використовували метод рентгенофазового аналізу. Він є надійним експериментальним методом отримання даних про структуру і динаміку кристалічної решітки твердих тіл в умовах таких зовнішніх впливів, як тиск і температура [37].

Крохмаль відноситься до сполук, які в поляризованому світлі під мікроскопом мають вигляд сферокристалів (під час росту крохмальних зерен відбувається орієнтація розгалужених полісахаридних ланцюгів в радіальному напрямку). Це сприяє утворенню областей з впорядкованою структурою, властивою кристалам, характер яких впливає на властивості крохмальних полімерів. За допомогою рентгенофазового аналізу проводили визначення змін кристалічної структури нативного крохмалю при певній його модифікації.

Рентгенофазовий аналіз проводився на приладі ДРОН-2. У дослідженні було використано зразки із різними видами модифікації крохмалю.

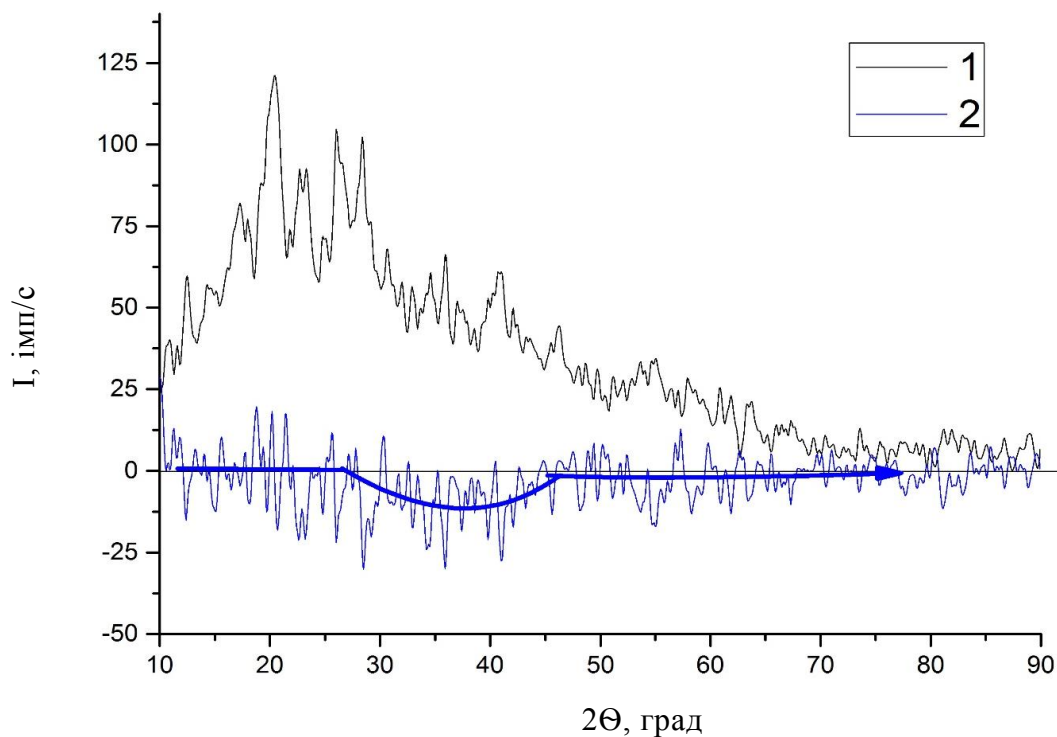
На рисунку 2.6 зображено зміну між кристалічною структурою нативного картопляного крохмалю до та після проведення окиснення перманганатом калію.

Після окиснення кристалічна структура майже не змінилась: основні піки не змістились, хоча відбулась незначна зміна відношення їх інтенсивностей. При цьому є одна особливість – при 30-40°C зникли піки (зображення диференційної кривої на рис.2.7), що слідє пояснити частковою зміною структури крохмалю.



1 – нативний крохмаль; 2 – крохмаль, окиснений 0,15% KMnO_4 .

Рисунок 2.6 – Рентгенофазовий аналіз нативного картопляного крохмалю до та після проведення окиснення.



1 – нативний крохмаль; 2 – диференційна крива окисненого крохмалю.

Рисунок 2.7 – Рентгенофазовий аналіз нативного картопляного крохмалю до та після проведення окиснення з диференційною кривою.

Диференційна крива в області 10-30°C майже на нулі, що говорить про незмінність кристалічної структури зразка після обробки нативного крохмалю окисником перманганатом калію (0,15%).

Проте, існує невеликий «провал» в області 30-40°C. Таку зміну дифрактограми слід пояснити деградацією деяких ділянок кристалічної структури, для яких міжплощинна відстань відносна мала.

Аналіз дифрактограм крохмалю говорить про те, що ступінь кристалічності в цілому змінюється за рахунок розриву існуючих зв'язків і утворення нових в процесі модифікації. Підсумовуючи всі отримані висновки щодо визначення змін кристалічної структури нативного крохмалю на прикладі окиснення перманганатом калію та інших видів модифікацій, можна зробити головний висновок, що різна модифікація по різному змінює кристалічну структуру крохмалю.

2.10 Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія – розділ молекулярної оптичної спектроскопії, що вивчає спектри поглинання і відображення електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см^{-1}) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см^{-1}) [38].

ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області ($400\text{ см}^{-1} - 4000\text{ см}^{-1}$). На основі ІЧ спектрів можна проводити якісний та кількісний аналіз речовини [39].

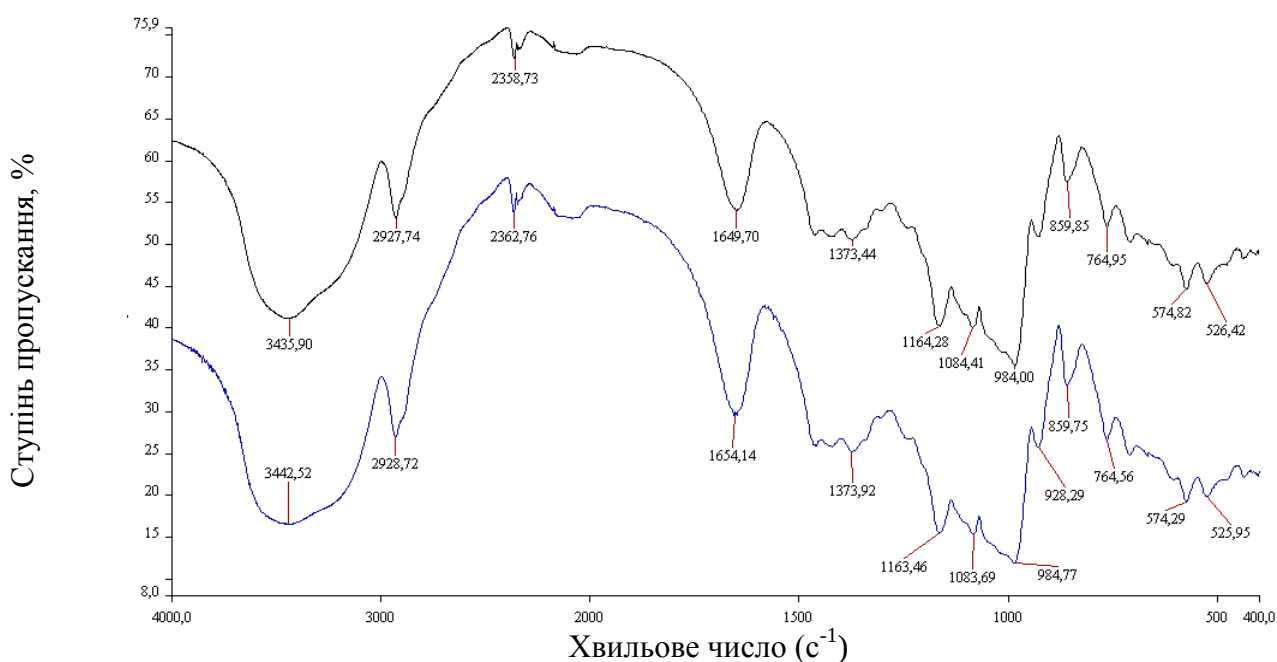
ІЧ спектри об'єктів дослідження реєструвались ІЧ-Фур'є спектрометром Spectrum BX американської фірми PERKIN ELMER 2008 року випуску методами дифузійного відображення ІЧ випромінювання від поверхності порошкоподібного зразку не в ІЧ прозорій матриці і порушеного повного внутрішнього відображення (НПВО чи ATR

(Attenuated total reflectance)) ІЧ променя у таблетках з KBr. Програмна постобробка спектрів, корегуюча характерну дисперсію світла на контакті з кристалом, не проводилась.

Параметри режиму вимірювань:

- діапазон $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$; – кількість сканувань проби – 100;
- розширення – 6 см^{-1} ; – аподизація – Блекмена-Харріса (Blackman-Harris);
- фазове корегування – мультиплікативна методом Мерца (Mertz).

Отримані результати наведено на рис.2.8.



1 – нативний картопляний крохмаль;

2 – модифікований окиснений крохмаль.

Рисунок 2.8 – ІЧ-спектри нативного і окисненого крохмалю

ІЧ-спектри крохмалю та його окиснених зразків (рис.2.8) мають інтенсивну широку полосу з основним максимумом при $3435\text{--}3442\text{ см}^{-1}$, а також більш вузьку полосу з основним максимумом при $2927\text{--}2928\text{ см}^{-1}$. Полоси в області $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ та $2870\text{--}2935\text{ см}^{-1}$ обумовлені, відповідно, валентними коливаннями ОН-груп, пов'язаних водневими зв'язками, та CH_2 , CH у складі CНОН та $\text{CH}_2\text{ОН}$. Поглинання в області $500\text{--}670\text{ см}^{-1}$ може обумовлюватися обертонами самих водневих зв'язків та поза площинними коливаннями

гідроксильних ОН-груп. Інтенсивна полоса в області 1650 см^{-1} у всіх ІЧ-спектрах обумовлена деформаційними коливаннями ОН-груп сорбованої води. Інші відміни в ІЧ-спектрах зразків обумовлені розподіленням системи водородних зв'язків гідроксильних груп у крохмалі після його окиснення, що призведе до деяких змін ширини полос поглинання та їх незначим зсувам [40]. Так, наприклад, відбувається збільшення ширини полоси поглинання ОН-груп, зв'язаних водородними зв'язками, що свідчить про те, що в окисненому крохмалі, більша доля ОН-груп пов'язана між- та внутрішньомолекулярними водородними зв'язками і ці зв'язки більш міцні [5].

Із ІЧ-спектрів (рис.2.8) видно, що найбільш істотні зміни при окисненні нативного картопляного крохмалю спостерігаються в області частот $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, що корелюється з літературними даними [5]. При цьому число полос поглинання в цих областях зберігається. Підтвердження реакції окиснення картопляного крохмалю здійснюється на основі характеру смуги валентних коливань νOH .

В спектрі зразка вихідного нативного картопляного крохмалю (рис.2.8) присутня достатньо інтенсивна смуга, яка знаходиться при $3435,90\text{ см}^{-1}$, а в спектрі зразка окисненого крохмалю, ця смуга менш інтенсивна і більш широка та знаходиться при $3442,52\text{ см}^{-1}$. Відомо, що положення і характер смуги νOH залежить від ступеню участі гідроксильної групи у водневих зв'язках. Водневі зв'язки змінюють силову константу зв'язку О-Н, що зменшує частоту коливань. Гідроксильна група, яка бере участь у міжмолекулярному водневому зв'язку, характеризується широким інтенсивним максимумом поглинання на ділянці $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. При порівнянні даних також видно, що в спектрі зразка вихідного нативного картопляного крохмалю частота коливань при $2358,73\text{ см}^{-1}$ зміщується до $2362,76\text{ см}^{-1}$, а частота коливань при $1649,70\text{ см}^{-1}$ до $1654,14\text{ см}^{-1}$, що вказує на зміну характеристичного діапазону спектра зразка вихідного нативного крохмалю після проведення окиснення.

Зазначений факт підтверджує, що в модифікованому крохмалі більше водневих зв'язків, що пояснюється більшою кількістю вільних гідроксильних груп, що і вплинуло на характер та частоту коливань ν_{OH} окисненого модифікованого крохмалю [41].

Утворення водородних зв'язків в окиснених крохмалях сприяє до зменшення схильності до ретроградації, що призводить до формування клейстерів з пониженою в'язкістю та підвищеної прозорості. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що водні клейстери окиснених крохмалів є більш стабільними у порівнянні з клейстерами нативного крохмалю.

2.11 Контроль якості

Продукція повинна відповідати вимогам наступної нормативної документації: нативний крохмаль картопляний – ДСТУ 4286:2004 [18], крохмаль модифікований – ДСТУ 4380:2005 [42].

Одержані експериментальні зразки сухого модифікованого крохмалю за органолептичними, фізико-хімічними показниками відповідають вимогам, наведеним у ДСТУ 4380:2005, що підтверджено відповідним актом випробування (ДОДАТОК А).

Було вироблено партію булочних виробів з додаванням одержаних в ДВНЗ УДХТУ зразків окиснених модифікованих крохмалів. Модифікований крохмаль вводили у тісто у вигляді водної суспензії або клейстеру у співвідношенні крохмалю і води 1:10. Проведений контроль якості експериментальної партії хлібобулочних виробів показав, що вони відповідають відповідним вимогам, акт впровадження (ДОДАТОК Б).

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дослідницької роботи вирішено науково-практичне завдання розробки методики одержання окисненого крохмалю калій перманганатом та досліджено його фізико-хімічні властивості.

1. Розглянуто теоретичні основи окиснення крохмалю та фізико-хімічні закономірності процесу окиснення.

2. Розроблено математичну модель процесу хімічної модифікації крохмалю та визначено оптимальні умови процесу окиснення крохмалю. Наведено рівняння регресії для інтерпретації моделі.

3. Визначено залежність кінетичної в'язкості розчинів модифікованого картопляного крохмалю від умов проведення окиснення. Встановлено, що отримані модифіковані крохмалі мають меншу в'язкість ніж вихідний зразок.

4. Досліджено реологічні властивості одержаних зразків за допомогою динамічної в'язкості. Встановлено, що механічна деструкція нативного крохмалю не значно впливає на його в'язкість.

5. Потенціометричним методом підтверджено перебіг процесу окиснення нативного крохмалю та досліджена його кінетика. Встановлено, що збільшення концентрації кислоти, при обробці крохмалю перманганатом калію, дозволяє підвищити окисно-відновний потенціал.

6. Проведено рентенофазовий аналіз одержаних зразків та встановлено, що різні види модифікації по-різному впливають на структуру крохмалю.

7. Проведено аналіз спектрів поглинання розчинів крохмалю до та після обробки перманганатом калію та підтверджено проходження процесу модифікації.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Нечаев, А. П. Пищевая химия [Текст] / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А.А. Кочеткова и др. под ред. А.П. Нечаева. – СПб. : ГИРД, 2007. – 640 с.
2. Справочник по крахмало–паточному производству / под ред. Е.А.Штырковой, М.Г.Губина. – М.: Пищ. промышленность, 1978. – 430с.
3. Гуменюк, О. Л. Харчова хімія. [Тексти лекцій для студентів напряму підготовки 6.051701 «Харчові технології та інженерія»] / О. Л. Гуменюк. – Чернігів: ЧДТУ, 2013. – 244 с.
4. Трегубов, Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов [Текст] / Н.Н.Трегубов, Е.Я. Жаров, А.И. Жушман, Е.К. Сидорова. Под ред. Н.Н.Трегубова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 472 с.
5. Литвяк, В. Исследование особенностей механизма химической модификации крахмала / В. Литвяк, В. Москва, О. Ромашко и др. // Наука и инновации: научно–практический журнал. – №9(115). – 2012. – С. 64 –69.
6. Сарафанова, Л.А. Пищевые добавки: Энциклопедия. – 2-е изд., испр. и доп. – СПб: ГИОРД, 2004. – 808 с.
7. Ластухін, Ю.А. Харчові добавки Е – коди. Будова. Одержання. Властивості / Ю.А. Ластухін. Навчальний посібник. – Л.: Центр Європи, 2009. – 836 с.
8. Пат. 2555000 Россия, МПК C08B 30/12 Способ производства модифицированного крахмала [Текст] / Коптелова Е. К., Лapidус Т. В., Маннова И. Г. (Россия) – 2013158118/13; заявл. 27.12.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл.№ 19. – 3 с.
9. Жушман, А.И. Замкнутый технологический процесс производства крахмала [Текст] /А.И. Жушман.– М.:1968 . – 75 с.
10. Бухкало С.І. Можливості розвитку технології модифікованих крохмалів [Текст] / С.І. Бухкало// Вісник Національного Технічного Університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – 2019. – №21 (1346). – С. 84-92.

11. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2005, 2007. – 1142с.
12. Літвяк В. В. Порівняльна оцінка властивостей деяких видів крохмалю та їх вплив на якість хлібних виробів / Літвяк В. В., Лісовська Д. П., Грабовська О. В. // Цукор України. — № 4 (64). — 2011. — С. 48—54.
13. ДСТУ EN 45501:2007 Прилади неавтоматичні зважувальні. Загальні технічні вимоги та методи випробувань (EN 45501:1992, IDT). [Текст] – Введ. 2008–07–29. – К.: ННЦ "Інститут метрології". – 76 с.
14. ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний. [Текст] – Введ. 1990–03–30. – М.: Стандартинформ, 1990. – 45 с.
15. ДСТУ ISO 4787:2009 Посуд лабораторний скляний. Посуд мірний. Методи використання та перевіряння місткості. [Текст] – надано чинності 2011–12–15. – М.: Стандартинформ, 2009. – 20 с.
16. ГОСТ 12026–76. Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия. [Текст] – Введ. 1978-01-01. – М.: Стандартинформ, 1978. – 12 с.
17. ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия [Текст] – Введ. 1974–01–01. – М.: Стандартинформ, 2007. – 10 с.
18. ДСТУ 4286:2004 Крохмаль картопляний. Технічні умови. [Текст] – надано чинності 2005–07–01. – К.: Держспоживстандарт, 2005. – 10 с.
19. ГОСТ 20490-75. Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия [Текст] – Введ. 1975–03–01. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 9с.
20. ГОСТ 177-88. Водорода перекись. Технические условия [Текст] – Введ. 1989–07–01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 18с.
21. ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия [Текст] – Введ. 1979–01–01. – М.: Стандартинформ, 1997. – 10с.
22. ГОСТ 2156-76. Натрий двууглекислый. Технические условия [Текст] – Введ. 1977–01–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1977. – 43 с.

23. ГОСТ 7365. Шкаф сушильный лабораторный [Текст] – Введ. 1970–01–01. – М.: Стандартиформ, 1970. – 10 с.
24. ГОСТ 14919-83. Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия [Текст] – Введ. 1984–07–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. – 28 с.
25. ГОСТ 10028-81. Вискозиметры капиллярные стеклянные. Технические условия [Текст] – Введ. 1983–01–01. – М.: Стандартиформ, 1983. – 12 с.
26. ГОСТ 29226-91. Вискозиметры жидкостей. Общие технические требования и методы испытаний [Текст] – Введ. 1993–01–01. – М.: Стандартиформ, 1993. – 15 с.
27. ГОСТ 22261–76. Иономеры. Методы поверки. Общие технические условия [Текст] – Введ. 1984–07–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1984. – 15 с.
28. ГОСТ 16865-79. Аппаратура для рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов [Текст] – Введ. 1980–07–01. – М.: Стандартиформ, 1980. – 22 с.
29. ГОСТ 10141-91. Мельницы стержневые и шаровые. Общие технические требования [Текст] – Введ. 1992–07–01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. – 15 с.
30. ГОСТ 26874-86. Спектрометры энергий ионизирующих излучений. Методы измерения основных параметров [Текст] – Введ. 1987–01–01. – М.: Издательство стандартов, 1987. – 30 с.
31. Должиков С.С., Подорожко В.Г., Волошина А.Г., Авдієнко Т.М. Хімічно модифікований крохмаль у харчовій промисловості // В зб. тез доповідей Міжнародної науково-технічної он-лайн конференції «Харчова хімія. Сучасні методи виробництва продуктів харчування, харчові добавки, пакувальні матеріали», 7-9 жовтня 2020 р. – Львів: Нац. ун-т «Львівська політехніка», 2020 р. – С. 79.
32. Закгейм, А.Ю. Введение в моделирование химико–технологических процессов [Текст] / А.Ю. Закгейм. – М.: Химия, 1982. – 288 с.

33. Бондарь, А.Г. Планирование эксперимента в химической технологии. Основные положения, примеры и задачи [Текст] / А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха. – Киев: Вища школа, 1976. – 219 с.
34. Андреев, Н.Р. Основы производства нативных крахмалов [Текст] / Н.Р. Андреев. – Киров: Пищепромиздат, 2001. – 263 с.
35. Васильев, В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. Часть 2. Физико-химические методы анализа [Текст] / В. П. Васильев. – М.: Высш. школа, 1989. – 384 с.
36. Гулюк, Н.Г. Крахмал и крахмалопродукты [Текст] / Н.Г. Гулюк, А.И. Жушман, Т.А. Ладур, Е.А. Штыркова. – М.: Агропромиздат, 1985. – 240 с.
37. Ковба, Л.М., Трунов, В.К. Рентгенофазовый анализ // изд. 2, доп. и перераб. – М.: МГУ, 1976. - 232 с.
38. Пентин, Ю.А., Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии [Текст] / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
39. Тарасевич, Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии [Текст] / Б. Н. Тарасевич. – Москва. – 2012. –22с.
40. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений [Текст]: справочник. – Москва, 2012. –52с.
41. Шульга, О.С., Сімурова, Н.В., Шульга, С.І. Модифікація картопляного крохмалю хлорангідридом пропіонової кислоти та фізико-хімічні дослідження одержаного продукту [Текст] / О.С. Шульга, Н.В. Сімуронова, С.І. Шульга: сб. науч. тр. – К.: Вопросы химии, 2018. – С. 128 – 136.
42. ДСТУ 4380: 2005. Крохмаль модифікований. Загальні технічні умови. – К. : Держспоживстандарт, 2006 – 16 с.