
IN VITRO GELATINIZATION OF POTATO STARCH WITH EXCESSIVE WATER CONTENT. 1. KINETICS OF THE PROCESS IN ISOTHERMAL CONDITIONS

I. Sknar, V. Myrhorodska-Terentieva, S. Dolzhykov, M. Nikolenko*Ukrainian State University of Chemical Technology*

Key words:

Potato starch
Gelatinization
Kinetics
Krueger-Ziegler model
Gelatinization process

Article history:

Received 16.01.2023
Received in revised form
02.02.2023
Accepted 16.02.2023

Corresponding author:

I. Sknar

E-mail:

irinasknar202@gmail.com

ABSTRACT

The wide use of starches in the food industry determines their comprehensive study over many years. One of the key problems that need to be solved for the improvement of food technologies in which starch is used is the definition of the basic laws of the kinetics of the gelatinization process of starches. The purpose of this work was to determine the kinetic parameters of the gelatinization process of native potato starch with excessive water content in the reaction mixture (the modulus is 10 g/l) and to select the appropriate kinetic model. It was found that the kinetics of the gelatinization process of native potato starch is described by the Krueger-Ziegler equation. It is shown that the dependence of the rate constant of the gelatinization process on the temperature in Arrhenius coordinates has the shape of a convex curve. It can be assumed that at a temperature below 70 °C the process proceeds in the kinetic region with the limiting stage of the chemical reaction at the interface of the phases and when the temperature increases then transition to the diffusion region occurs. It is assumed that the essence of the specified chemical reaction means the formation or destruction of hydrogen bonds during the interaction between water molecules and amylose. The values of the imaginary activation energy of the gelatinization process calculated from experimental data are 191.3 kJ/mol in the temperature range of 60—70 °C and 22.2 kJ/mol in the temperature range of 80—90 °C. The high values of the activation energy at a temperature below 70 °C can be explained by the energy spent on breaking hydrogen bonds between the OH groups of amylose macromolecules. It is proposed to intensify the process of gelatinization of starch by increasing the temperature and using a catalyst at temperatures below 70 °C. If the process is carried out in the area of high temperatures, then its intensification can be achieved by grinding starch granules and increasing the mixing speed of the starch suspension.

КЛЕЙСТЕРИЗАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ СПОСОБОМ *IN VITRO* ЗА НАДМІРНОГО ВМІСТУ ВОДИ.

1. КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ В ІЗОТЕРМІЧНИХ УМОВАХ

І. В. Скар, В. Д. Миргородська-Терентьева, С. С. Должиков,
М. В. Ніколенко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Широке використання крохмалів у харчовій промисловості обумовлює всебічне їх вивчення впродовж багатьох років. Одним із ключових завдань, що потребують вирішення для вдосконалення харчових технологій, в яких використовуються крохмаль, є встановлення основних закономірностей кінетики процесу клейстеризації крохмалів. У статті визначено кінетичні параметри процесу клейстеризації нативного картопляного крохмалю при надмірному вмісті води в реакційній суміші (відношення маси крохмалю до об'єму води 10 г/л) та вибір відповідної кінетичної моделі. Встановлено, що кінетика процесу клейстеризації нативного картопляного крохмалю описується рівнянням Крюгера-Циглера. Показано, що залежність константи швидкості процесу клейстеризації від температури в ареніусовських координатах має форму опуклої кривої. Можна вважати, що при температурі нижче 70 °C процес відбувається в кінетичній області з лімітуючою стадією хімічної реакції на межі розділу фаз, а при збільшенні температури відбувається перехід в дифузійну область. Передбачається, що сутність зазначеної хімічної реакції полягає в утворенні або руйнуванні водневих зв'язків при взаємодії молекул води з амілозою. Розраховані за експериментальними даними значення уявної енергії активації процесу клейстеризації становлять 191,3 кДж/моль в інтервалі температур 60—70 °C та 22,2 кДж/моль в інтервалі температур 80—90 °C. Високі значення енергії активації при температурі нижче 70 °C можна пояснити затратами енергії на розрив водневих зв'язків між ОН-групами макромолекул амілози. Запропоновано інтенсифікувати процес клейстеризації крохмалю шляхом підвищення температури та використання каталізатора при температурах нижче за 70 °C. За умови проведення процесу в області високих температур його інтенсифікація може бути досягнута шляхом подрібнення крохмалевих гранул і збільшення швидкості перемішування крохмальної суспензії.

Ключові слова: картопляний крохмаль, клейстеризація, кінетика, модель Крюгера-Циглера, енергія активації.

Постановка проблеми. Незважаючи на тривалу історію вивчення нативних та модифікованих крохмалів, досі їх дослідження не втрачають своєї актуальності у зв'язку з широким застосуванням крохмалів у харчових технологіях. Основною їх технологічною властивістю є здатність до гелеутворення, що називається спеціальним терміном — клейстеризація (Apriyanto, Compart, & Fettke, 2022; Kaur, Kaur, & Kennedy, 2022). Сьогодні загальноприйнято розглядати клейстеризацію у вигляді сукупності таких стадій, як насичення крохмальних гранул водою зі збільшенням їх об'єму (стадія набухання) до розриву їхньої зовнішньої обо-

лонки (мембрани) внаслідок підвищення осмотичного тиску, екстракція амілози з гранул у водний розчин, утворення золю та його перехід у гель (Donmez, Pinho, & Campanella, 2021; Majzoobi, & Farahnaky, 2021; Chavan, та співавт., 2021; Amagliani, O'Regan, & O'Mahony, 2016; Li, 2022; Stefano, Irene, & Ruud, 2021). Розрізняють два способи клейстеризації: *in vitro* — клейстеризація з використанням чистого крохмалю та *in situ* — з використанням цільного зерна. У разі клейстеризації *in vitro* між гранулами крохмалю та молекулами води відсутній фізичний бар'єр, і крохмаль легко доступний для води (Turhan, & Gunasekaran, 2002).

Процес клейстеризації залежить від багатьох факторів впливу, таких як ультразвук, присутність полісахаридів, білків, пектину, цукрів і солі, вміст амілози в гранулах, розмір гранул крохмалю, швидкість нагрівання крохмалю у воді, ступінь плавлення кристалів крохмалю, а також початковий вміст вологи. Така велика кількість факторів, що впливають на процес клейстеризації, говорить про складність цього процесу та необхідність систематизації умов його експериментального дослідження. Вочевидь, необхідною умовою керованого впливу на клейстеризацію крохмалів є розуміння хімізму і наявність модельного опису кінетики цього процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У (Turhan, & Gunasekaran, 2002) досліджували кінетику клейстеризації крохмалів твердої та м'якої пшениці *in situ* та *in vitro* при варінні у воді в інтервалі температур 60—100 °C. Було знайдено, що клейстеризація крохмалю в обох випадках слідувала кінетиці реакції першого порядку. Усереднена для всього вивченого температурного інтервалу енергія активації (E_a) для клейстеризації *in vitro* склала 76 кДж/моль. На нашу думку, таке усереднення значень E_a не можна визнати коректним. Наприклад, ці автори розглянули можливість опису експериментальних даних для клейстеризації двома значеннями: 137 кДж/моль при температурі нижче 75 °C і 79 кДж/моль при температурі вище 75 °C. Було висловлено припущення, що раптове зменшення E_a вище 75 °C вказує на деякі структурні зміни, що призводять до більш високої швидкості перенесення води порівняно зі швидкістю процесу клейстеризації. Проте причини зміни співвідношення швидкостей цих процесів незрозумілі і не коментуються.

Аналогічні результати опубліковано авторами (Spigno, & De Faveri, 2004). Вони показали, що якщо експериментальні дані з кінетики клейстеризації описувати в координатах рівняння Ареніуса однією лінійною кореляцією, то з коефіцієнтом кореляції $R^2 = 0,76$ виходить значення E_a близьке до 26 кДж/моль. Однак якщо експериментальні точки описати двома лінійними кореляціями (з коефіцієнтами кореляції більше 0,9), то виходять різні E_a для різних температур: до 79 °C $E_a = 144$ кДж/моль, вище 79 °C $E_a = 14$ кДж/моль. Вочевидь, значення E_a , знайдене у першому варіанті апроксимації даних із настільки малим значенням коефіцієнта кореляції, немає сенсу.

Ідея описувати кінетику клейстеризації двома енергіями активації вперше була висловлена у (Suzuki, Kubota, & Hosaka, 1976), де виявлено, що значення E_a для клейстеризації білого рису при температурі вище і нижче 75 °C становлять 83 і 37 кДж/моль відповідно. Ефект залежності E_a процесу клейстеризації від температури спостерігали також багато інших авторів. Наприклад, для клейстеризації *in vitro* ряду крохмалів знайдено такі значення енергій активації:

234 кДж/моль для інтервалу температур 67—86 °C (Okechukwu, & Rao, 1996), 110 кДж/моль для інтервалу 53—65 °C (Shiotsubo, 1983), 42 кДж/моль для інтервалу 73—92 °C (Kubota, Hosokawa, & Hosaka, 1979).

Ряд авторів обговорюють ефект зміни E_a в процесі клейстеризації вище за певну температуру в термінах певної «точки розриву» в 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 (Zhou, Robards, & Blanchard, 2010; Calzetta, & Suarez, 2001; Ojeda, Tolaba, & Suarez, 2000; Yeh, & Li, 1996; Bakshi, & Singh, 1980). По суті, передбачається, що спочатку клейстеризація відбувається по аморфних ділянках, а після точки розриву — по кристалічних. Однак для всіх вивчених крохмалів E_a спочатку вище, а потім після досягнення температури «точки розриву» її величина різко зменшується. Вочевидь, 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 менше, а потім більше. Таким чином, уявлення про «точку розриву» в кінетиці процесу не дає змоги пояснити закономірності, що спостерігаються. На нашу думку, уявлення про критичну температурну точку фазового переходу правомірно тільки для цільних гранул. Річ у тому, що при виділенні крохмалю з рослинної сировини частина гранул руйнується. Очевидно, що для зруйнованих гранул стадія їх набухання значно прискорюється, що пояснює спостережуване зниження температури початку клейстеризації. Ця закономірність добре підтверджується відомими фактами можливості часткової клейстеризації крохмалю при температурах, нижчих за «точку розриву» (Ojeda, Tolaba, & Suarez, 2000).

У (Li, 2022) наголошується, що більшість вивчених 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 слідує кінетиці першого порядку (Turhan, & Gunasekaran, 2002).

Отже, кінетика та механізм процесів клейстеризації крохмалів досі є предметом інтенсивних досліджень. Дивно, що ефект залежності енергії активації цих процесів від температури досі не знайшов свого пояснення.

Мета дослідження: встановлення кінетичної моделі процесу клейстеризації нативного картопляного крохмалю способом *in vitro* в ізотермічних умовах при надмірному вмісті води. Основними завданнями були визначення констант швидкості та енергії активації процесу клейстеризації в інтервалі температур 60—90 °C.

Матеріали і методи. В експериментах використовували картопляний крохмаль вищого ґатунку (ДСТУ 4286:2004) з масовою часткою вологи 19,9% і загальною золи 0,30%. На нейтралізацію 100 г крохмалю (в перерахунку на суху речовину) витрачалося 8,5 см³ 0,10 М розчину NaOH. Під час розглядання неозброєним оком кількість крапель крохмалю на 1 дм² рівної поверхні складала 164 штуки.

Для дослідження кінетики клейстеризації в 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 у розчин при постійному перемішуванні (не менш 150 об/хв) додавали наважку крохмалю

масою 4,00 г і періодично відбирали по 1,5—2 мл розчину суспензії в центрифужні пробірки. Пробірки з розчинами одразу ж поміщали в холодну воду для зупинки процесу клейстеризації, потім піддавали центрифугуванню впродовж 10 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 0,25 мл 0,05 н розчину йоду, доводили до мітки дистильованою водою і добре перемішували. Вимірювання світлопоглинання 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 в круглодонній колбі за тих же температур впродовж 6 год, потім відбирали аліквоти розчину та вимірювали світлопоглинання розчину амілози з йодом за описаною вище методикою.

Ступінь клейстеризації розраховували за даними трьох паралельних вимірювань як відношення поточних величин світлопоглинання її розчинів з йодом до його максимального значення для даних умов ізотермічного експерименту. Обрані умови експерименту давали змогу одержувати розчини амілози в концентраціях, які не виходили за межі лінійної залежності світлопоглинання її комплексів з йодом від концентрації: 0—2,2 мг/мл.

Значення енергій активації клейстеризації картопляного крохмалю розраховували із значень тангенса кута нахилу прямолінійних відтинків, побудованих у напівлогарифмічних координатах рівняння Ареніуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

де k — константа швидкості процесу; A — передекспоненційний множник; E_a — енергія активації; R — універсальна газова стала; T — температура.

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

Викладення основних результатів дослідження. З метою вибору моделі процесу клейстеризації нами було проведено мікроскопічні дослідження крохмалю. На рис. 1 представлена фотографія нативного картопляного крохмалю при 850-кратному збільшенні. Як видно з фотографії, зразки, що досліджуються, містять не тільки цілісні гранули різного розміру округлої форми, але також і частково зруйновані гранули з безліччю дрібніших осколків. На зазублинах зруйнованих гранул виразно видно, що вони вкриті тонкою оболонкою (мембраною).

На рис. 2 показано гістограму розподілу частинок крохмалю за розмірами. У розрахунках використовували як цілісні, так і зруйновані гранули, а частинки з розмірами менше 5 мкм у розрахунках не враховували. Результати підрахунків числа частинок на мікрофотографіях були апроксимовані гаусовими функціями. Згідно з цими апроксимаціями, найбільш імовірний розмір частинок вивченого зразка крохмалю становить 24,4 мкм з напівшириною гаусової кривої розподілу 25,1 мкм.

Таким чином, при моделюванні процесу клейстеризації крохмалю слід враховувати, що частина його гранул зруйнована. Якщо для цілих гранул процес клейстеризації починається з моменту руйнування їх мембранних оболонок (а це ви-

магає часу для дифузії молекул води всередину гранул), то для зруйнованих гранул він повинен починатися практично миттєво при їх внесенні в гарячу воду.

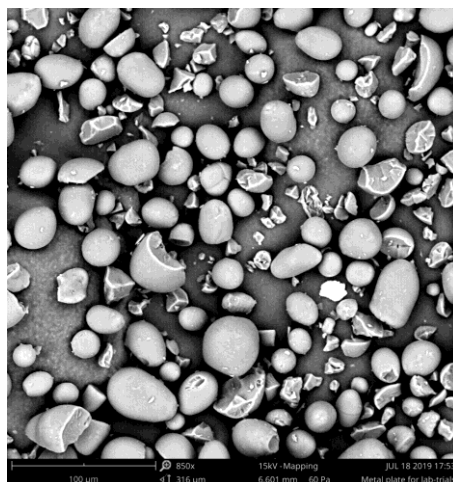


Рис. 1. Мікрофотографія нативного картопляного крохмалю (масштаб 1:850)

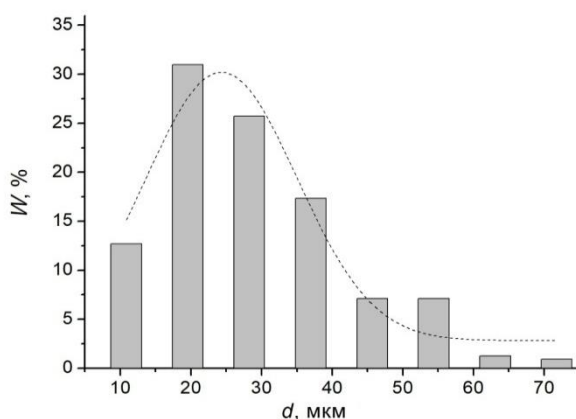


Рис. 2. Гістограма та крива розподілу гранул картопляного крохмалю за розмірами

Оскільки співвідношення цілих і зруйнованих гранул крохмалів може змінюватись у різних зразках, то їх кінетичні моделі можуть відрізнятися. Можливо, це пояснює різноманітність висновків різних авторів щодо можливості застосування до опису експериментальних даних різних кінетичних моделей.

Проведені дослідження кінетики процесу клейстеризації показали закономірне збільшення кількості амілози в розчині зі збільшенням тривалості ізотермічної витримки і температури розчинів. Графіки в координатах $X(t)$ мають вигляд опуклих кривих, які наближаються до насичення зі зростанням тривалості процесу (рис. 3).

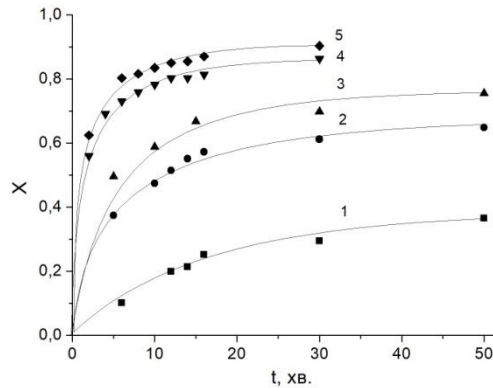


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення амілози (X) від часу ізотермічної витримки (t) при температурі, °C: 1 — 60; 2 — 66; 3 — 69; 4 — 80; 5 — 90

Для аналізу експериментальних результатів використовували ряд кінетичних рівнянь, які застосовуються для опису процесів у системах «тверде тіло — рідина». Найкращі результати ($R^2 > 0,99$) отримали при описі кінетичних даних рівнянням Крюгера-Циглера:

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

де X — ступінь вилучення амілози; k — константа швидкості процесу, що спостерігається; t — час ізотермічної витримки.

Результати обробки отриманих кінетичних даних процесу клейстеризації картопляного крохмалю в координатах рівняння Крюгера-Циглера показано на рис. 4.

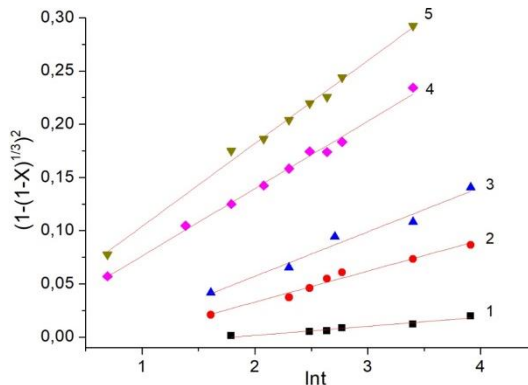


Рис. 4. Кінетичні дані для процесу клейстеризації картопляного крохмалю в координатах рівняння Крюгера-Циглера, модуль $m/V = 10$ г/л; температура, °C: 1 — 60; 2 — 66; 3 — 69; 4 — 80; 5 — 90; час ізотермічної витримки виражено у хвилинах

У моделі Крюгера-Циглера розглядається гетерогенний хімічний процес між твердим реагентом A і розчинним реагентом B з утворенням твердого продукту реакції AB . У наближенні цієї моделі для сферичної частинки твердого реагенту з ефективним радіусом r_0 за проміжок часу t внаслідок хімічної реакції утвориться шар продукту реакції товщиною z :

$$r = r_0 - z, \quad (3)$$

де r_0 — вихідний радіус; z — товщина шару продукту реакції; r — радіус твердої частинки на певний момент часу t .

Ступінь перетворення твердого реагенту (X) можна виразити через відношення його об'ємів в момент часу t і до початку перетворення:

$$(1-X) = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)\pi(r_0-z)^3}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi(r_0)^3} = \frac{(r_0-z)^3}{(r_0)^3}, \quad (4)$$

З цього рівняння випливає, що:

$$z = r_0(1-(1-X)^{1/3}), \quad (5)$$

Крюгер і Циглер запропонували розглядати гетерогенний хімічний процес зі змінним коефіцієнтом дифузії частинок реагенту, що переносяться через шар продукту реакції: $D = k_1/t$. Використовуючи модель Яндера (з параболічним законом залежності від часу поступового наростання шару продукту реакції), швидкість зміни товщини шару продукту реакції вони представили в такому вигляді:

$$\frac{dz}{dt} = \frac{DV_m C_0}{z} = \frac{k_1 V_m C_0}{tz}, \quad (6)$$

де D — коефіцієнт дифузії; V_m — мольний об'єм продукту реакції; C_0 — концентрація розчинного реагенту на поверхні.

Після поділу змінних та інтегрування цього рівняння:

$$\int z dz = \int V_m C_0 k_1 \frac{dt}{t}, \quad (7)$$

отримуємо:

$$z^2 = 2V_m C_0 k_1 \ln t. \quad (8)$$

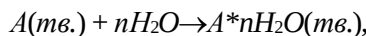
Об'єднаємо рівняння (5) і (8):

$$r_0^2 = (1-(1-X)^{1/3})^2 = 2V_m C_0 k_1 \ln t. \quad (9)$$

Для спрощення виразу добуток постійних величини позначимо константою k і отримаємо рівняння Крюгера-Циглера:

$$k \ln t = (1-(1-X)^{1/3})^2. \quad (10)$$

Правомірність використання моделі Крюгера-Циглера для опису процесу клейстеризації крохмалю можна продемонструвати схемою для стадії гідратації крохмалю:



де $A(mв.)$ — амілоза в гранулі крохмалю в аморфному або кристалічному стані; $A^*nH_2O(mв.)$ — гідратована амілоза в гранулі крохмалю (водневі зв'язки між макромолекулами амілози, зруйновані й утворені нові зв'язки за участю молекул води).

Очевидно, можна вважати, що стадія гідратації амілози характеризується змінним коефіцієнтом дифузії молекул води через шар продукту $A^*nH_2O(mв.)$ унас-

лідок зміни конформаційної структури полімеру при руйнуванні міжмолекулярних зв'язків в об'ємі крохмальних гранул.

Отже, 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. Стосовно процесу вилучення 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 вилучення амілози неможливе без попередньої гідратації її макромолекул (так званої 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 непостійність 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 більший час гідратації, тим товщий шар гідратованих макромолекул і тим менший коефіцієнт дифузії.

Тангенс кутів нахилу отриманих прямих у координатах рівняння Крюгера і Циглера дали змогу визначити константи швидкості, які були використані для побудови графіків у координатах рівняння Ареніуса та розрахунку уявних енергій активації досліджуваного процесу (рис. 5). Встановлено, що в координатах $\ln k - 1/T$ залежність константи швидкості процесу клейстеризації від температури має форму опуклої кривої, яка добре відома в теорії гетерогенних хімічних процесів і свідчить про залежність енергії активації від температури реалізації процесу: за відносно низьких температур процес відбувається в кінетичному режимі з лімітуючою стадією хімічної реакції на межі розділу фаз, а за відносно високих температур процес переходить у дифузійний режим, тому що швидкість хімічної реакції зі зростанням температури різко збільшується і лімітуючою стадією процесу стає процес дифузії реагентів (або продуктів реакції).

Розрахунки за даними рис. 5 показали, що в інтервалі 60—70 °C уявна енергія активації процесу клейстеризації становить 191,3 кДж/моль, а при температурі 80—90 °C зменшується до 22,2 кДж/моль. Ці значення E_a добре підтверджують відомі літературні дані для різних видів крохмалів. Наприклад, за даними (Spigno, & De Faveri, 2004) значення E_a при $t < 79,5^\circ\text{C}$ становлять 144—230 кДж/моль, при $t > 79,5^\circ\text{C}$ — зменшуються до 14—30 кДж/моль. У цій та багатьох інших працях залежності $\ln k - 1/T$ апроксимували двома прямими, а їх перетин розглядали як якусь характеристичну точку процесу клейстеризації. Однак ця точка не є точкою «зламу» на кривій у координатах рівняння Ареніуса, оскільки перехід від кінетичного режиму до дифузійного відбувається не стрибкоподібно, а плавно через перехідний режим хімічного процесу.

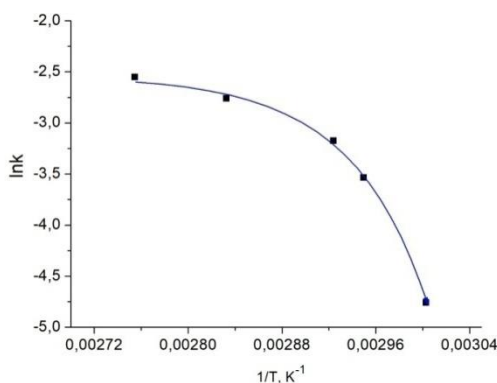


Рис. 5. Зіставлення констант швидкості процесу клейстеризації картопляного крохмалю за різних температур у координатах рівняння Ареніуса

Очевидно, що основною проблемою в поясненні ефекту залежності енергії активації процесу клейстеризації від температури є високі значення E_a при низьких температурах. Якщо значення енергії активації на рівні 22 кДж/моль без жодних сумнівів можна віднести до процесу дифузії, то величини E_a порядку 200 кДж/моль можуть бути зрозумілими тільки 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, в 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 210 кДж/моль. Оскільки водневі зв'язки відіграють головну роль в кристалізації амілози й амілопектину, слід зробити висновок, що вони мають відігравати головну роль і в руйнуванні крохмальних гранул у процесі клейстеризації.

Розраховані значення енергій активації показують, що процес клейстеризації спочатку триває у кінетичному режимі, тому його інтенсифікація можлива за рахунок збільшення константи швидкості процесу руйнування міжмолекулярних водневих зв'язків. Очевидний спосіб підвищення константи швидкості — це підвищення температури та використання каталізатора. Проте вже після 70 °C процес клейстеризації починає переходити в дифузійний режим. Інтенсифікація процесу в дифузійному режимі можлива при подрібненні крохмалевих гранул і збільшенні швидкості перемішування крохмальної суспензії.

Висновки

Встановлено, що залежності ступеня вилучення амілози від часу проведення процесу клейстеризації картопляного крохмалю лінеаризуються в координатах рівняння Крюгера-Циглера. Визначення енергій активації в ареніусовських координатах показало, що в інтервалі 60—70 °C уявна енергія активації процесу клейстеризації становить 191,3 кДж/моль, а при температурі 80—90 °C зменшується до 22,2 кДж/моль. Передбачається, що за відносно низьких температур процес клейстеризації відбувається в кінетичному режимі з лімітуючою стадією хімічної

реакції на межі розділу фаз, а за відносно високих температур цей процес переходить в область дифузійних обмежень. Під хімічною реакцією пропонується розглядати взаємодію води з амілозою за рахунок водневих зв'язків.

Запропоновано інтенсифікувати процес клейстеризації картопляного крохмалю шляхом підвищення температури й використання каталізатора при реалізації процесу за температур нижче 70 °С та шляхом попереднього подрібнення крохмалевих гранул і збільшення швидкості перемішування крохмальної суспензії при проведенні процесу в області високих температур.

Література

Amagliani, L., O'Regan, J., Kelly, A. L., O'Mahony, J. A. (2016). Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. *Journal of Cereal Science*, 70, 291—300. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2016.06.014>.

Apriyanto, A., Compart, J., Fettke, J. (2022). A review of starch, a unique biopolymer — Structure, metabolism and in planta modifications. *Plant Science*, 318, 111223. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2022.111223>.

Bakshi, A. S., & Singh, R. P. (1980). Kinetics of Water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *Journal of Food Science*, 45, 1387—1391. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb06561.x>.

Calzetta Resio, A., & Suarez, C. (2001). Gelatinization kinetics of amaranth starch. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, 441—448. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2621.2001.00478.x>.

Chavan, P., Sinhmar, A., Nehra, M., Thory, R., Pathera, A. K., Sundarraj, A. A., Nain, V. (2021). Impact on various properties of native starch after synthesis of starch nanoparticles: A review. *Food Chemistry*, 364, 130416. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130416>.

Donmez, Dila, Pinho, Lorena, Patel, Bhavesh, Desam, Prasuna, Campanella, Osvaldo H. (2021). Characterization of starch-water interactions and their effects on two key functional properties: starch gelatinization and retrogradation. *Food physics and materials science*, 39, 103—109. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.12.018>.

Kaur, P., Kaur, K., Basha, S. J., Kennedy, J. F. (2022). Current trends in the preparation, characterization and applications of oat starch — A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 212, 172—181. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.117>.

Kubota, K., Hosokawa, Y., Suzuki, K., Hosaka, H. (1979). Studies on the gelatinization rate of rice and potato starches. *Journal of Food Science*, 44, 1394—1397. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1979.tb06446.x>.

Li, C. (2022). Recent progress in understanding starch gelatinization — An important property determining food quality. *Carbohydrate Polymers Available*, 119735. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119735>.

Majzoobi M., Farahnaky A. (2021). Granular cold-water swelling starch; properties, preparation and applications, a review. *Food Hydrocolloids*, 111, 106393. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106393>.

Ojeda, C. A., Tolaba, M. P., & Suarez, C. (2000). Modeling starch gelatinization kinetics of milled rice flour. *Cereal Chemistry*, 77(2), 145—147. https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/paper/document/paper_00090352_v77_n2_p145_Ojeda.

Okechukwu, P. E., Rao, M. A. (1996). Kinetics of cowpea starch gelatinization based on granule swelling. *Starch*, 48, 43—47. <https://doi.org/10.1002/star.19960480203>.

Shiotsubo, T. (1983). Starch gelatinization at different temperatures as measured by enzymatic digestion method. *Agricultural Biology and Chemistry*, 47, 2421—2425. <https://doi.org/10.1080/00021369.1983.10865974>.

Spigno, G., De Faveri, D. M. (2004). Gelatinization kinetics of rice starch studied by non-isothermal calorimetric technique: influence of extraction method, water concentration and heating rate. *Journal of Food Engineering*, 62, 337—344. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(03\)00248-6](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(03)00248-6).

Stefano, Renzetti, Irene A. F. van den Hoek, Ruud, G. M. van der Sman. (2021). Mechanisms controlling wheat starch gelatinization and pasting behaviour in presence of sugars and sugar replacers: Role of hydrogen bonding and plasticizer molar volume. *Food Hydrocolloids*, 119, 106880. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106880>.

Suzuki, K., Kubota, K., Omich, M., Hosaka, H. (1976). Kinetic studies on cooking of rice. *Journal of Food Science*, 41, 1180—1185. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1976.tb14412.x>.

Turhan, M., & Gunasekaran, S. (2002). Kinetics of in situ and in vitro gelatinization of hard and soft wheat starches during cooking in water. *Journal of Food Engineering*, 52(1), 1—7. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00058-9](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00058-9).

Yeh, A. I., & Li, J. Y. (1996). Kinetics of phase transition of native, cross-linked and hydroxipropilated rice starches. *Starch/Starke*, 48, 17—21. <https://doi.org/10.1002/star.19960480106>.

Zhou, Z., Robards, K., Helliwell, S., Blanchard, C. (2010). Effect of storage temperature on rice thermal properties. *Food Research International*, 43, 709—715. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.11.002>.