

RHEOLOGICAL PROPERTIES AND RETROGRADATION OF NATIVE AND MODIFIED STARCH SAMPLES

M. Buzhanska, A. Pushak

Lviv University of Trade and Economics

Key words:

*Hydrocolloids
Modified starch
Oxidized starch
Food additives
Retrogradation
Viscosity
Syneresis
Destruction of starch
Time constants of decay
processes*

Article history:

Received 06.03.2023
Received in revised form
23.03.2023
Accepted 04.04.2023

Corresponding author:

M. Buzhanska
E-mail:
buganskam@ukr.net

ABSTRACT

The article updates the issues of using samples of native and oxidized starches in the technology of manufacturing food products with the aim of extending the shelf life, improving the taste and aromatic properties of the product, and its quality. The relevance of the chosen topic is due to the need to justify the conditions for ensuring the colloidal stability of food systems. The properties and possibility of using native as well as modified oxidized potato and corn starches in food technologies are considered. The presented results make it possible to solve the problems of ensuring the aggregative stability of viscous-fluid systems by introducing stabilizers-thickeners.

The authors conducted a comparative analysis of the retrogradation ability of corn and potato starch and their modified samples. The work, based on the analysis of literary sources and the results of the research, shows the advantages of introducing modified starches into the product composition. The presented results of viscometric studies of popular commercial food starches predict the possibility of use, features and determine the practical value of oxidized starches in the development of recipes for food products and expand the range of their use. Experimental data reasonably show that the introduction of modified starches into the recipe slows down the processes of retrogradation of the food system, and the values have a favorable effect on the colloidal stability of food systems. The viscometric method was used to analyze hydrocolloid dispersions. To assess the time characteristics, namely, to find the time constant of starch retrogradation processes, mathematical processing of the experimental data was carried out using the Origin 7.5 program. The obtained data on the application of the investigated hydrocolloids in food products as thickeners allow to predict their prospects for prolonging the storage time of food products.

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА РЕТРОГРАДАЦІЯ ВЗІРЦІВ НАТИВНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ

М. В. Бужанська, А. С. Пушак

Львівський торговельно-економічний університет

Публікація актуалізує питання використання взірців нативних та окиснених крохмалів у технології виготовлення харчових продуктів з метою подовження терміну зберігання, покращення смако-ароматичних властивостей продукту, підвищення якості. Актуальність обраної теми обумовлена необхідністю обґрунтування умов забезпечення колоїдної стійкості харчових систем. Розглянуто властивості і можливість використання нативних крохмалів картоплі та кукурудзи, а також крохмалів модифікованих окиснених картопляного та кукурудзяного у харчових технологіях. Приведені результати дають змогу вирішити проблеми забезпечення агрегативної стійкості в'язко-текучих систем шляхом введення стабілізаторів-загусників.

Проведено порівняльний аналіз здатності до ретроградації кукурудзяного та картопляного крохмалю та їхніх модифікованих зразків. На основі аналізу літературних джерел і результатів власних досліджень показано переваги використання в складі продукту модифікованих крохмалів. Приведені результати віскозиметричних досліджень популярних комерційних харчових крохмалів прогнозують можливість використання, особливості та визначають практичне значення окиснених крохмалів при розробці рецептур харчових виробів та розширюють спектр їхнього застосування. Експериментальні дані обґрунтовано показують, що введення в рецептуру модифікованих крохмалів призводить до сповільнення процесів ретроградації харчової системи, а значення сприятливо впливають на колоїдну стабільність харчових систем. Для аналізу дисперсій гідроколоїдів використано віскозиметричний метод. Для оцінки часових характеристик, зокрема знаходження постійної часу процесів ретроградації крохмалю, було проведено математичне опрацювання експериментальних даних, використовуючи програму Origin 7.5. Отриманні дані щодо застосування досліджуваних гідроколоїдів у харчових продуктах як загущувачів дають змогу прогнозувати їх перспективність для подовження зберігання продукції харчових виробництв.

Ключові слова: гідроколоїди, модифікований крохмаль, окиснений крохмаль, харчові добавки, ретроградація, в'язкість, синерезис, деструкція крохмалю, постійна часу процесів розпаду.

Постановка проблеми. У харчовій промисловості використовують різні види натуральних загусників, серед них крохмаль та його похідні. Загущувачі покращують і зберігають структуру харчового продукту, дають змогу отримувати продукти потрібної консистенції, позитивно впливають на смакове сприйняття. Завдяки властивості збільшувати в'язкість водних середовищ загусники стабілізують дисперсні системи: суспензії, емульсії та піни. Однак нативний крохмаль доволі чутливий до температурних впливів і нестійкий при тривалому зберіганні,

нерозчинний у холодній воді. Відомо, що крохмалевмісні продукти мають характерний недолік: при зниженні температури або при тривалому зберіганні крохмального клейстеру (розчину) відбувається ретроградація, що виявляється в частковій кристалізації та агрегуванні амілозної фракції, її випаданні з розчину у вигляді дрібнодисперсного гранульованого осаду. При цьому відбувається синерезис клейстеру — самовільне зменшення його об'єму, що супроводжується відокремленням води, — процес, зворотний набряканню. Результатом процесу ретроградації є поступове помутніння розчину. Якщо концентрація амілозної фракції висока, то крохмальний клейстер перетворюється в непрозорий стійкий гель.

Зазвичай, процеси кристалізації й агрегування амілозної фракції, відбуваються за експоненційним законом, а отже, цей закон і визначає залежність динамічної в'язкості крохмалевого розчину від часу. В першому наближенні такий закон можна записати у вигляді: $\eta = \eta_0 \cdot e^{-t/\tau}$, де η_0 — початкова динамічна в'язкість, τ — постійна часу процесів ретроградації, тобто це час, протягом якого в'язкість зменшується в e раз. Відомості про постійну часу процесів ретроградації дають змогу оцінити вплив різних факторів на процес ретроградації, тому такий часовий параметр є важливим показником у дослідженні якості харчової продукції.

Ретроградація підсилюється за низьких значень pH і температури, за присутності певних катіонів (наприклад, кальцію чи алюмінію) (Qing, Baodong, Yi, & Hongliang, 2021). Саме тому сучасні технології виробництва харчових продуктів використовують модифіковані крохмалі. Властивості загусників, особливо нейтральних полісахаридів, можна змінювати шляхом хімічної модифікації (Junqueira et al., 2018; Vanier, El Halal, & Dias, 2017). Шляхом модифікації можна досягти таких властивостей у крохмалів: зниження або підвищення температури клейстеризації; зниження чи підвищення в'язкості; підвищення розчинності в холодній воді; зниження схильності до ретроградації; стійкості до синерезису; стійкості до кислот; стійкості до високих температур; стійкості до циклів розморожування. У практичній роботі суттєвою фізико-хімічною характеристикою гідрокоолідів є в'язкість водних розчинів, що важливо для їх застосування, зокрема для досягнення оптимальних характеристик продукту. В'язкозиметричні дослідження дають змогу також визначити молекулярну масу біополімеру, яка свідчить про ступінь ретроградації продукту.

Аналіз експериментальних даних, нові розробки і творче використання інгредієнтів і добавок дасть змогу виробникам управляти процесами попиту та пропозиції кулінарної продукції в закладах галузі (Junqueira, et al., 2018; Khalil et al., 2018; Manoli, Nikitchina, & Barysheva, 2021).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Ретроградація — перехід крохмальних полісахаридів з розчинного стану в нерозчинний за рахунок утворення водневих зв'язків шляхом з'єднання молекулярних ланцюгів в агрегати. При цьому фізично зв'язана з полісахаридами вода витісняється з клейстеру, внаслідок чого вироби стають жорсткішими. Наприклад, у харчових продуктах, до складу яких входить крохмаль, передусім хлібобулочних, під час зберігання спостерігається черствіння, яке пов'язане з асоціацією амілозних молекул. Ретроградація посилюється під час заморожування виробів і різко погіршує якість продуктів, що пройшли теплову обробку. Неодноразове заморожування і відтавання призводять

до повної і незворотної ретроградації полісахаридів і, як наслідок, різкого погіршення якості виробів.

Пояснити ретроградацію можна нестійкістю клейстерів полісахаридів у розчині, особливо амілози. Якщо ретроградація відбувається без видимого утворення осаду, то амілоза водневими зв'язками з'єднується з амілопектином. Такий процес є оберненим. Якщо ж процес відбувається як самоагрегація амілози, то утворюються нерозчинні комплекси. Ретроградація амілози перебігає в декілька стадій: спочатку довільно скручені спіралі амілозних ланцюгів витягуються, після чого вони втрачають гідратну оболонку і розташовуються (орієнтуються) одна біля одної. Між гідроксильними групами, розташованими на близькій відстані, утворюються водневі зв'язки, енергія яких покриває витрати енергії на дві попередні стадії. Утворення великої кількості таких зв'язків між молекулами призводить до опалесценції розчину, а потім до утворення видимих пластівців. Розчини амілопектину ретроградують значно повільніше, ніж амілози. Ретроградація амілози, зазвичай, закінчується через декілька годин після процесу клейстеризації (Funami, et al., 2005), найвища швидкість ретроградації спостерігається в молекулах амілози з низькою молекулярною масою (Ishiguro et al., 2000). Через високу температуру плавлення кристалів амілози (понад 100 °C) за звичайних умов — необоротний процес. У свою чергу, довгострокова ретроградація пов'язана з перекристалізацією розгалужених ланцюгів амілопектину. Це відбувається набагато повільніше, ніж ретроградація амілози (до кількох тижнів) (Funam et al., 2005) і є термічно оборотним. Молекули амілопектину розгалуженої форми малої та середньої довжини внутрішніх розгалужень ланцюгів, які беруть участь у формуванні кристалів під час ретроградації, проходять цей процес повільніше, ніж молекули з більшою довжиною ланцюга (Parker, & Ring, 2001).

Зазвичай, ретроградація є небажаним процесом, оскільки вона призводить до погіршення властивостей продуктів, що містять крохмаль, наприклад консистенція або ступінь помутніння паст і гелів. Крім того, утворення кристалів амілози й амілопектину сприяє поступовому збільшенню жорсткості гелю та їх синерезису (Lewen et al., 2003; Pietrzyk, 2010). Ретроградація також може бути корисним явищем, оскільки вона призводить до формування резистентного крохмалю, а це один із компонентів харчових волокон (Fuentes-Zaragoza et al., 2010). У результаті ретроградації амілози, яка відбувається під час охолодження клейстеризованого крохмалю, утворюється фракція крохмалю, стійка до дії амілаз, яка називається RS3-резистентним крохмалем (Fuentes-Zaragoza et al., 2010). Підвищити стабільність харчових продуктів, що містять крохмаль, можна за допомогою модифікованих крохмалів (Sitkiewicz, & Denoch, 2006).

При аналізі процесів ретроградації важливими характеристиками є молекулярна маса та в'язкість розчинів біополімерів, які пов'язані певними співвідношеннями між собою (Ishiguro, et al., 2000). Саме тому протягом останніх десятиліть дослідження в'язкості розчинів біополімерів були предметом ретельного вивчення, проте природа фізико-хімічних особливостей колоїдних дисперсій крохмалю та крохмалепродуктів не може вважатись достатньо вивченою. Тому дослідження в цьому напрямку можна вважати актуальними як з теоретичної, так і з практичної точки зору.

Мета дослідження: обчислення та порівняння в'язкості колоїдних дисперсій зразків нативного крохмалю та модифікованих продуктів, а також знаходження часових характеристик процесів ретроградації картопляного та кукурудзяного крохмалів, що є основою наукового обґрунтування використання їх рецептурним компонентом для удосконалення технологічних процесів виготовлення та зберігання харчових продуктів.

Матеріали і методи. Явище ретроградації крохмалю можна вивчати різними методами, в основі яких лежить зміна фізичних і хімічних властивостей крохмальних систем або харчових продуктів на основі крохмалю, які відбуваються під час їх старіння (Dobosz, Sikora, & Krystyan, 2014).

Для дослідження використано нативні крохмалі картоплі ТМ «Сто пудів» (ДСТУ 4286:2004) та кукурудзи ТМ «Август» (ДСТУ 3976:2000), а також крохмаль модифікований картопляний окиснений NISTATYL CH 31105 (E1404), крохмаль модифікований кукурудзяний окиснений Gelix C15 (E1404) виробництва ЗМЖК «Ювілейний» (ДСТУ 4380:2005). Віскозиметричним методом визначали залежність в'язкості розведених розчинів біополімерів від їхньої молекулярної маси в часі. Дослідження проводили віскозиметричним методом за допомогою приладу ВПЖ-1 (діаметр капіляра 1,52 мм), який термостатували при температурі 20 °С 15 хвилин. Вимірювання в'язкості віскозиметром полягає у визначенні часу, за який певний об'єм рідини витікає з капіляра під впливом сили тяжіння. Досліджувалася в'язкість водних дисперсій з концентрацією крохмальних клейстерів 2%. Обраний вміст відповідає концентраціям, в яких крохмаль, як правило, вводять до харчових систем. Для визначення молекулярної маси використовували рівняння Марка–Куна–Хауїнка: $[\eta] = K \times M^{\alpha}$, де K й α — константи. Для цієї системи полімер-розчинник, зокрема крохмаль–вода, константи мають такі значення: $K = 1,32 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0,68$. Для знаходження часових характеристик процесів ретроградації було використано програму Origin 7.5.

Викладення основних результатів дослідження. Науковці різних країн наполегливо працюють над вивченням властивостей полісахаридів, що спонукає до широкого використання цих речовин. Серед біополімерів велика увага приділяється крохмалю, бо він є практично невичерпною базою сировини та конкурентоспроможний у ціні. Однак крохмаль, незважаючи на свої позитивні якості, має і суттєвий недолік — продукти на його основі з часом, через ретроградацію, значно змінюють свої властивості й термін придатності. Важливою хімічною властивістю, значимою в харчовій промисловості, є в'язкість розчинів, адже у харчовій промисловості крохмаль та його похідні використовують як натуральні загусники.

Завдяки особливостям своєї структури та численним полярним групам, особливо гідроксильним, загусники, додані до харчового продукту, вступають у взаємодію з присутньою в ньому водою. Полярні молекули води розташовуються при цьому навколо полярних груп загусника. Завдяки сольватації, яка часто супроводжується розкручуванням молекулярних ланцюгів, рухливість молекул води обмежується, а в'язкість розчину зростає. Макромолекули, які при набряканні частково або повністю переходять у витягнутий стан, найбільше збільшують в'язкість, оскільки гідродинамічний опір довгих витягнутих полімерних ланцюгів є найбільшим. В'язкість зростає експоненційно зі збільшенням довжини ланцюга.

Збільшення ступеня розгалуження молекули гідроколоїду призводить до зменшення в'язкості, якщо розташування бічних ланцюгів заважає зв'язуванню молекул води. Якщо ж полярні та неполярні групи розташовані переважно на кінцях ланцюга, це сприяє зв'язуванню води та зростанню в'язкості. Для макромолекул з високим ступенем розгалуження досягнення високої в'язкості можливе лише для концентрованих розчинів. Властивості загусників, особливо нейтральних полісахаридів, можна змінювати шляхом хімічної модифікації: введенням у молекулу нейтральних або іонних замісників. Яскравим прикладом цього є крохмалі: нативні та модифіковані. Шляхом модифікації можна досягти таких властивостей у крохмалів: зниження чи підвищення в'язкості; зниження схильності до ретроградації; стійкості до синерезису; стійкості до циклів розморожування.

Важлива особливість розведених розчинів полімерів полягає в тому, що їх в'язкість значно більша порівняно з чистим розчинником і нелінійно залежить від концентрації розчину. В'язкість розчинів високомолекулярних сполук, зазвичай, тим більша, чим вища концентрація розчину. Розведені розчини високомолекулярних сполук слід розглядати як термодинамічно стійкі (однофазні) системи, що є істинними розчинами речовин з великою молекулярною масою. Розведеними вважають розчини з такими концентраціями, при яких молекули розчиненої речовини практично не взаємодіють між собою. З огляду на великий розмір макромолекул полімеру, зрозуміло, що ця концентрація повинна бути дуже малою, і вона тим менша, чим більшою є молекулярна маса полімеру. Авторами статті приведені експериментальні результати в'язкості водних клейстерів з концентрацією 2%. Досліджуваний вміст відповідає концентраціям, в яких крохмалі, зазвичай, вносять у склад харчових продуктів.

Досліджувані гідроколоїди як загущувачі харчових продуктів формують структуру гелю різної міцності, дають змогу отримувати продукти бажаної консистенції (Teimouri, Abbasi, & Scanlon, 2018). Саме тому важливими є дослідження в'язкості водних розчинів гідроколоїдів. В'язкість розчинів гідроколоїдів залежить від розміру і форми їх молекул та конформацій у розчиннику. На основі отриманих експериментальних результатів розраховано основні характеристики в'язкості крохмальних клейстерів досліджуваних зразків (табл. 1). Питома в'язкість показує відносне збільшення в'язкості чистого розчинника при додаванні до нього полімеру. Приведена в'язкість $\eta_{прив}$ є відношенням питомої в'язкості до концентрації розчину $\eta_{прив}/C$. За допомогою екстраполяції одержаних експериментальних даних щодо приведеної в'язкості на вісь ординат визначали характеристичну в'язкість $[\eta]$ розчинів крохмалю. У свою чергу, $[\eta]$ пов'язана з молекулярною масою полімерних речовин за рівнянням Марка–Куна–Хаувінка.

Під час виконання роботи визначено відносну, динамічну та характеристичну в'язкість клейстерів крохмалів (табл. 1). Встановлено, що найменшу початкову динамічну в'язкість за температури 20 °C має клейстер крохмалю модифікованого кукурудзяного Gelix C15, яка рівна $0,83 \times 10^{-4}$. Таке значення пов'язуємо з його структурою. Значення молекулярної маси становить 1155. Результатом окиснення є утворення крохмалю з короткими молекулярними ланцюгами. Динамічна в'язкість для зразків крохмалю картопляного ТМ «Сто пудів», крохмалю кукурудзяного ТМ «Август» рівні, відповідно, 44×10^{-4} , $6,25 \times 10^{-4}$. Чітко прослідковується

закономірність: в'язкість розчинів біополімерів із більшою молекулярною масою вища за в'язкість розчинів, що складаються з компактних молекул.

Таблиця 1. Результати дослідження в'язкості водних дисперсій зразків крохмалю за температури 20 °С

Час зберігання, год	Відносна в'язкість	Динамічна в'язкість, $\eta \times 10^{-4}$, Па·с	Питома в'язкість, $\eta_{пит}$	Приведена в'язкість, $\eta_{прив}$	Характеристична в'язкість, $[\eta]$	Молекулярна маса
Крохмаль картопляний ТМ «Сто пудів», Е1400						
0	400,5	44,00	2,2	1,1	0,482	173 352
0,23	349,27	38,42	1,93	0,97	0,425	152 852
0,44	311,21	34,19	1,71	0,86	0,377	135 589
0,68	268,69	29,52	1,48	0,74	0,324	116 528
0,85	230,47	25,32	1,27	0,64	0,280	100 702
1,12	194,15	21,33	1,07	0,54	0,237	85 237
1,36	169,03	18,57	0,93	0,47	0,206	74 089
1,57	140,63	15,45	0,78	0,39	0,171	61 500
1,92	113,14	12,43	0,62	0,31	0,136	48 913
2,25	89,03	9,78	0,49	0,25	0,109	39 202
3,0	62,3	6,0	0,30	0,15	0,134	26 385
4,65	19,13	3,20	0,16	0,08	0,035	12 588
7,0	22,76	2,5	0,125	0,0625	0,046	5477
11,0	26,7	2,0	0,1	0,05	0,034	3512
20,0	15,58	1,75	0,088	0,044	0,028	2640
33,0	24,475	1,75	0,088	0,044	0,028	2640
45,0	24,475	1,75	0,088	0,044	0,028	2640
57,0	24,12	1,72	0,086	0,043	0,027	2502
81,0	23,21	1,61	0,080	0,043	0,024	2104
Крохмаль кукурудзяний ТМ «Август», Е1400						
0	64,53	6,25	0,313	0,156	0,137	27259
0,13	61,43	5,95	0,297	0,148	0,129	25 667
0,39	56,69	5,49	0,275	0,137	0,120	23 876
0,59	52,56	5,09	0,255	0,127	0,112	22 284
1,039	46,36	4,49	0,225	0,112	0,098	19 499
1,49	41,20	3,99	0,199	0,099	0,086	17 111
2,01	36,65	3,55	0,178	0,089	0,078	15 519
3,0	35,60	3,0	0,15	0,075	0,058	11 541
3,38	27,26	2,64	0,132	0,065	0,057	11 341
4,29	22,41	2,17	0,108	0,053	0,047	9 351
4,74	20,23	1,96	0,098	0,049	0,043	8 555
5,90	17,139	1,66	0,083	0,042	0,037	7 362
7,0	20,025	1,25	0,0625	0,031	0,028	3581
8,7	20,00	1,28	0,064	0,032	0,028	3581
11,0	19,135	1,15	0,0575	0,029	0,0113	695
20,0	19,135	1,15	0,0575	0,029	0,0113	695
33,0	19,135	1,15	0,0575	0,029	0,0113	695
45,0	19,135	1,15	0,0575	0,029	0,0113	695
57,0	18,69	1,1	0,055	0,027	0,01	580
81,0	17,8	1,0	0,05	0,025	0,007	343

Крохмаль модифікований картопляний NISTATYL CH 31105, E1404						
0	23,81	1,68	0,084	0,042	0,0272	2528
1,29	21,12	1,49	0,075	0,038	0,0246	2 286
1,57	21,12	1,49	0,075	0,038	0,0246	2 286
3,0	20,03	1,25	0,063	0,032	0,0228	1951
4,48	20,03	1,25	0,063	0,032	0,0228	1951
5,90	20,03	1,25	0,063	0,032	0,0228	1951
7,0	20,03	1,25	0,063	0,032	0,0228	1951
11,0	20,03	1,25	0,063	0,032	0,0228	1951
20,0	18,63	1,09	0,054	0,027	0,0209	1717
33,0	18,47	1,08	0,054	0,027	0,0209	1717
45,0	18,47	1,08	0,054	0,027	0,0209	1717
57,0	16,25	0,83	0,042	0,021	0,0209	1717
81,0	14,28	0,61	0,030	0,015	0,005	210
Крохмаль модифікований кукурудзяний Gelix C15, E1404						
0	16,29	0,83	0,042	0,021	0,015	1155
1,29	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
1,57	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
3,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
4,48	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
5,90	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
7,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
11,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
20,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
33,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
45,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
57,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135
81,0	15,99	0,80	0,039	0,0195	0,0147	1135

Дослідження в'язкості картопляного і кукурудзяного крохмального клейстеру (рис. 1, 2, 3) свідчить про те, що вони в процесі зберігання піддаються ретроградації. Причому сильніше ретроградація відбувається в клейстері картопляного нативного крохмалю, що описується кривою 1 експоненційного характеру. Ретроградація йде практично слідом за клейстеризацією і починається за температури 70...80 °С. Ретроградація посилюється, якщо зберігати вироби за кімнатної температури. Найбільш інтенсивно цей процес проходить в перші дві години після моменту виготовлення. Надалі процес сповільнюється (рис. 1). У (Ishiguro et al., 2000) встановлено, що при зберіганні крохмального клейстеру відбувається зміцнення структури амілопектину з виділенням частини зв'язаної води, вивільнення амілози, що впливає на в'язкість крохмального клейстеру.

Окиснені крохмалі є підгрупою розщеплених крохмалів. Окисники призводять до гідролітичного розщеплення глікозидних зв'язків, окиснення спиртових груп у карбонільні і карбоксильні. Такі крохмалепродукти відрізняються від нативних крохмалів зниженою молекулярною масою (табл. 1) полісахаридів і появою в елементарних ланках нових функціональних груп — карбонільних і карбоксильних. Нижчі значення молекулярної маси порівняно з нативними крохмалями

(табл. 1) надає окисненим крохмалю можливість утворювати клейстер низької в'язкості, особливо при високій температурі, тому ці крохмалепродукти називають «рідкокиплячими».

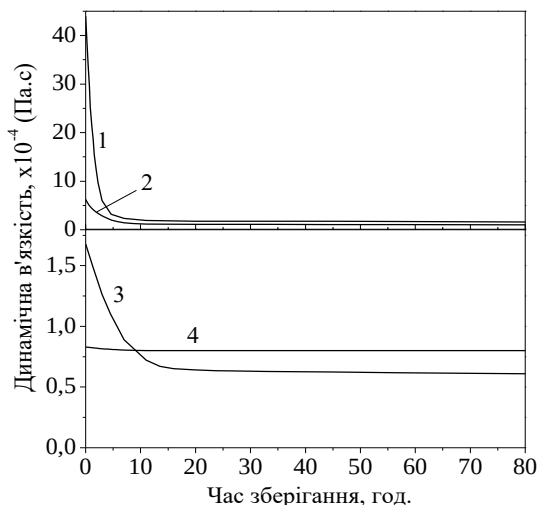


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості крохмальних клейстерів від часу зберігання:

1 — крива динамічної в'язкості клейстерів крохмалю картопляного ТМ «Сто пудів»; 2 — крива динамічної в'язкості для клейстерів крохмалю кукурудзяного ТМ «Август»; 3 — крива динамічної в'язкості для клейстерів крохмалю модифікованого, картопляного NISTATYL SN 31105, E1404; 4 — крива динамічної в'язкості для клейстерів крохмалю модифікованого, кукурудзяного Gelix C15, E1404

Основними показниками, що характеризують якість окиснених крохмалів, є міцність крохмального, плинність або в'язкість клейстеру, желуюча здатність. Клейстери розщеплених крохмалів мають, як правило, знижену в'язкість, більш високу прозорість і підвищену стабільність при зберіганні — це визначає їх широке застосування в харчовій промисловості. Їх використовують як заміники агару, агароїду у виробництві желейних кондитерських виробів, для стабілізації морозива.

Характерною властивістю крохмальних клейстерів є синерезис. Із часом кількість зв'язків між полімерними ланцюгами в дисперсіях збільшується. Структурна сітка гелю стискається і з нього виділяється частина розчинника, що містить незначну кількість розчиненого полімеру. На процес старіння гелю впливає процес гідролізу. В міру старіння гелю (втрата гідрофільних властивостей при поступовому кислотному гідролізі) посилюється відділення рідини.

На рис. 2 в логарифмічній шкалі криві наведено залежності динамічної в'язкості від часу для картопляного та картопляного модифікованого крохмалю. Представлення відповідних кривих у логарифмічній шкалі дає змогу візуально оцінити характер часової залежності динамічної в'язкості. Як видно з рис. 2, криві характеризуються домінуючою однокомпонентною експоненційною залежністю. Математичний аналіз кривих залежності динамічної в'язкості від часу надає можливість визначити відповідні постійні часу процесів ретроградації крохмалю. Постійні часу процесів ретроградації становлять 1, 3 та 4,5 год для картопляного і картопляного модифіковано крохмалів відповідно. Як видно з одержаних даних,

картопляний модифікований крохмаль характеризується більшим значення постійної часу процесів ретроградації порівняно зі звичайним картопляним крохмалем, що надає перевагу на його використання у харчовій промисловості.

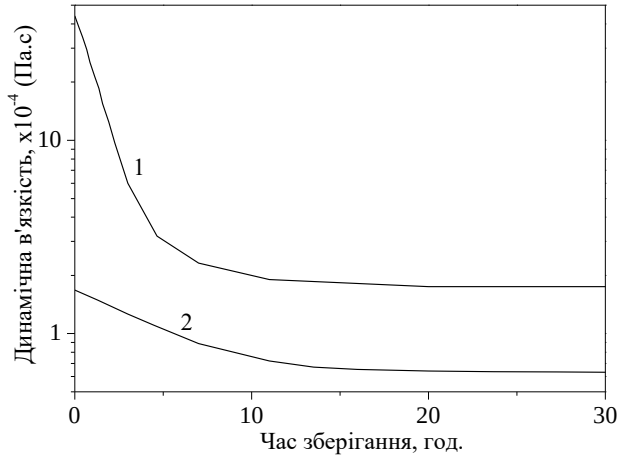


Рис. 2. Криві залежності динамічної в'язкості зразків нативного та окисненого картопляних крохмалів від часу зберігання: 1 — крива динамічної в'язкості дисперсій крохмалю картопляного ТМ «Сто пудів»; 2 — крива динамічної в'язкості для дисперсій крохмалю модифікованого, картопляного NISTATYL CH 31105, E1404

Для кукурудзяного та кукурудзяного модифікованого крохмалю спостерігається аналогічна ситуація. Криві залежності динамічної в'язкості характеризуються однокоекспоненційною залежністю з постійними часу процесів ретроградації крохмалю 2,8 та 5,4 год для кукурудзяного та кукурудзяного модифікованого крохмалю відповідно (рис. 3).

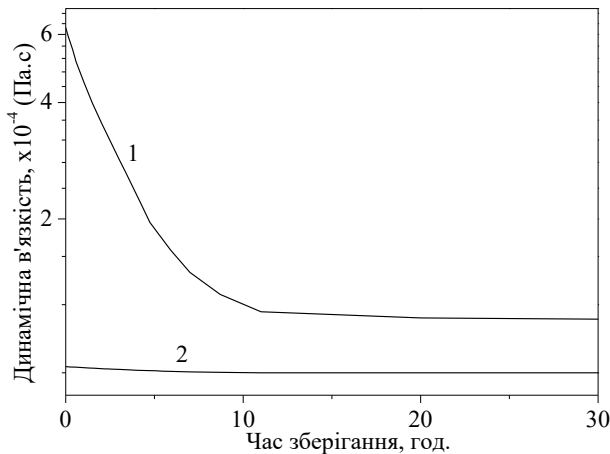


Рис. 3. Криві залежності динамічної в'язкості зразків нативного та окисненого кукурудзяних крохмалів від часу зберігання: 1 — крива динамічної в'язкості для клейстерів крохмалю кукурудзяного ТМ «Август»; 2 — крива динамічної в'язкості для клейстерів крохмалю модифікованого, кукурудзяного Gelix C15, E1404

Висновки

У статті на основі аналізу літературних джерел і результатів власних досліджень описано процеси ретроградації нативних крохмалів та крохмалепродуктів. У результаті математичної обробки експериментальних результатів встановлено залежність в'язкісних характеристик від часу зберігання водних дисперсій. Залежності динамічної в'язкості водних розчинів крохмалю мають однокспоненційний характер. Визначено, що постійна часу процесів ретрогардації є більшою у модифікованих крохмалів, що дає змогу збільшити терміни зберігання харчової продукції, що, у свою чергу, забезпечує економічну вигоду. Окиснені зразки крохмалю відрізняються здатністю утворювати рідкий клейстер, який меншою мірою піддається ретроградації, також йому притаманні хороші структуроутворюючі властивості. Саме тому введення в склад продукту крохмалю модифікованого окисненого сприяє сповільненню процесів ретроградації харчової системи. Впровадження технології такого виду модифікованого крохмалю не потребує значних капіталовкладень, а попит може бути значним за наявності інформації щодо його використання. Результати проведеного дослідження мають не тільки теоретичне значення для розуміння процесу ретроградації та синерезису, але також і суттєве прикладне значення. Використання наукових розробок щодо впливу процесу ретроградації крохмалю та модифікованих крохмалів на термін зберігання харчових продуктів дасть змогу підприємствам галузі отримати не лише економічну вигоду, але й покращити постачання населенню високоякісних продуктів харчування.

Література

- Dobosz A., Sikora M., Krystyan M. (2014). Retrogradacjaskrobi z dodatkiem i bez dodatku nieskrobiowych hydrokoloidow polisacharydowych — metody pomiaru I ich zastosowanie. *Zywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 5 (96), 5—20. Взято з: <https://doi.org/10.15193/ZNTJ/2014/96/005-020>.
- Fuentes-Zaragoza, E., Riquelme-Navarrete, M. J., Sánchez-Zapata, E., Pérez-Álvarez, J. A. (2010). Resistant starch as functional ingredient: A review. *Food Res. Int.* 43(4). 931—942.
- Funami, T., Kataoka, Y., Omoto, T., Goto, Y., Asai, I., Nishinari, K. (2005). Effects of non-ionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behavior of wheat starch. *Food Hydrocoll.* 19(1), 1—13. Взято з: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.04.024>.
- Ishiguro, K., Noda, T., Kitahara, K., Yamakawa, O. (2000). Retrogradation of Sweetpotato Starch. *Starch/Stärke*. 52(1), 13—17.
- Junqueira, L. A., Amaral, T. N., Leite, O. N., Prado, M. E. T., Resende, J. V. (2018). Rheological behavior and stability of emulsions obtained from *Pereskia aculeata* Miller via different drying methods. *International Journal of Food Properties*. 21(1). 21—35. Взято з: <https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1437177>.
- Khalil, H. P. S., Abdul, Lai, T. K., Tye, Y. Y., Rizal, S., Chong, E. W. N., Yap, S. W., Hamzah, A. A., Fazita, M. R. Nurul., Paridah, M. T. (2018). A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications. *Express Polymer Letters*. 12(4). 296—317. Взято з: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.27>.
- Lewen, K. S., Paeschke, T., Reid, J., Molitor, P., Schmidt, S. J. (2003). Analysis of the Retrogradation of Low Starch Concentration Gels Using Differential Scanning Calorimetry, Rheology, and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Agric. Food. Chem.* 51(8), 2348—2358.

Manoli, T., Nikitchina, T., Menchinska, A., Cui, Z., Barysheva, Y. (2021). The potential of uronide hydrocolloids for the formation of sensory characteristics of health products from hydrobionts. *Food Science & Technology*. 15(2). 42—49. Взято з: <https://doi.org/10.15673/fst.v15i2.2111>.

Parker, R. Ring, S. G. (2001). Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.* 34(1), 1—17.

Pietrzyk, S. (2010). Retrogradacja skrobi i metody jej oznaczania. *Laboratorium*. (9—10), 40—43.

Qing, C., Baodong, Z., Yi, Z., Hongliang, Z. (2021) A comprehensive review of the factors influencing the formation of retrograded starch. *International Journal of Biological Macromolecules*. 186(1). 163—173 Взято з: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.050>.

Sitkiewicz, I., Denoch, S. (2006). Właściwości reologiczne oraz retrogradacja wybranych skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*. 46(1). 143—151.

Teimouri, S., Abbasi, S., Scanlon, M. G. (2018). Stabilisation mechanism of various inulins and hydrocolloids: Milk—sour cherry juice mixture. *International Journal of Dairy Technology*. 71(1). 208-215. Взято з: <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12376>.

Vanier, N. L., El Halal, S. L. M., Dias, A. R. G. (2017). Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. *Food Chemistry*. 221. 1546—1559. Взято з: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.138>.