

IN VITRO GELATINIZATION OF POTATO STARCH WITH EXCESSIVE WATER CONTENT. PART 2. THE EFFECT OF SOLUTION ACIDITY ON THE PROCESS OF AMYLOSE EXTRACTION FROM STARCH GRANULES

I. Sknar, V. Myrhorodska-Terentieva, O. Prylovskiy, Ye. Osokin, M. Nikolenko
Ukrainian State University of Chemical Technology

Key words:

*Kinetics of gelatinization
Catalyst
Hydrogen bond
Activation energy*

Article history:

Received 17.04.2023
Received in revised form
08.05.2023
Accepted 22.05.2023

Corresponding author:

I. Sknar
E-mail:
irinasknar202@gmail.com

Citation: Скнар І. В., Миргородська-Терентьєва В. Д., Приловський О. В., Осокін Є. С., Ніколенко М. В. (2023). Клейстеризація картопляного крохмалю способом *in vitro* за надмірного вмісту води. Частина 2. Вплив кислотності розчину на процес вилучення амілози з крохмальних гранул. *Наукові праці НУХТ*, 29(3), 73—83.
DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-3-7

ABSTRACT

The process of gelatinization, which accompanies all technological processes of food production involving starch-containing raw materials, is extremely common. Creation of food products with desired textural and nutritional characteristics requires controlled processing of starches and creation optimal conditions for their gelatinization. Acceleration of this process is possible due to thermal or catalytic influence. The purpose of this work was to determine the regularities of the solutions acidity influence on the efficiency of the starch gelatinization process under the conditions of a relatively large excess of water. Experimental studies were performed in isothermal conditions at temperatures of 62, 66, and 70 °C in the pH range of potato starch suspension from 3 to 5. Based on the mathematical treatment of the experimental dependences of the degree of amylose extraction on the processing time using the Kruger-Zigler and Arrhenius equations, the dependence of the activation energy of this process on the pH of the suspension was obtained. It was determined that the activation energy decreased from 191.3 kJ/mol to 22.2 kJ/mol when the pH of the suspension decreased from 6.8 to 3.0. This effect is associated with the weakening of the hydrogen bond responsible for the intermolecular interaction of amylose macromolecules. It is proposed to consider hydrogen ions as a conditional catalyst of the gelatinization process and to use acidification of starch suspension in the pH range of 3-3.5 as a method of technological solution of the problem of speeding up the process.

КЛЕЙСТЕРИЗАЦІЯ КАРТОПЛЯНОГО КРОХМАЛЮ СПОСОБОМ *IN VITRO* ЗА НАДМІРНОГО ВМІСТУ ВОДИ. ЧАСТИНА 2. ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ РОЗЧИНУ НА ПРОЦЕС ВИЛУЧЕННЯ АМІЛОЗИ З КРОХМАЛЬНИХ ГРАНУЛ

І. В. Скнар, В. Д. Миргородська-Терентьєва, О. В. Приловський, Є. С. Осокін, М. В. Ніколенко

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

Процес клейстеризації, що супроводжує всі технологічні процеси харчового виробництва із залученням крохмалевмісної сировини, є надзвичайно поширеним. Створення харчових продуктів з бажаними текстурними та поживними характеристиками потребує керованої переробки крохмалів і створення оптимальних умов їх клейстеризації. Пришвидження цього процесу можливе за рахунок термічного чи каталітичного впливу.

У статті встановлено закономірності впливу кислотності розчинів на ефективність процесу клейстеризації крохмалю за умови відносно великого надлишку води. Експериментальні дослідження було проведено в ізотермічних умовах за температур 62, 66 і 70 °C в діапазоні рН суспензії картопляного крохмалю від 3 до 5. На підставі математичної обробки експериментальних залежностей ступеня вилучення амілози від часу обробки за допомогою рівнянь Крюгера-Циглера та Ареніуса отримано залежність енергії активації цього процесу від рН суспензії. Встановлено, що енергія активації зменшується від 191,3 кДж/моль до 22,2 кДж/моль при зменшенні рН суспензії від 6,8 до 3,0. Такий ефект пов'язаний з ослабленням водневого зв'язку, відповідального за міжмолекулярну взаємодію макромолекул амілози. Запропоновано розглядати іони гідрогену як умовний каталізатор процесу клейстеризації і підкислення крохмальної суспензії в діапазоні рН 3—3,5 використовувати як спосіб технологічного рішення проблеми прискорення процесу.

Ключові слова: *кінетика клейстеризації, каталізатор, водневий зв'язок, енергія активації.*

Постановка проблеми. Дослідження процесу клейстеризації, що відбувається при обробці крохмалевмісної сировини, має важливе значення у зв'язку із завданнями створення харчових продуктів з бажаними текстурними та поживними характеристиками (Apriyanto, Compart, & Fettke, 2022; Kaur, Kaur, & Kennedy, 2022). Розрізняють два способи клейстеризації: *in vitro* — клейстеризація з використанням чистого крохмалю, та *in situ* — з використанням цільного зерна. Дослідження клейстеризації обома способами мають не тільки теоретичний інтерес, а й важливі для практичного застосування. Залежно від вмісту води під час обробки крохмалю автори (Donmez, Pinho, & Campanella, 2021) запропонували використовувати два терміни: клейстеризація (вміст води понад 60% за масою) та плавлення (вміст води менше 60%). Відмітною ознакою для цих процесів є те, що

температура клейстеризації не залежить від вмісту води, а температура плавлення, навпаки, суттєво залежить від вмісту води: що менше води, то вище температура плавлення.

Загальноприйняті уявлення про клейстеризацію *in vitro* за надмірного вмісту води передбачають перебіг таких процесів, як насичення крохмальних гранул водою, збільшення їх об'єму (процес набухання) до розриву зовнішньої оболонки (мембрани) внаслідок підвищення осмотичного тиску, вилучення амілози з гранул у водний розчин, утворення золю та його перехід у гель (Donmez, Pinho, & Campanella, 2021; Majzoobi & Farahnaky, 2021; Chavan та ін., 2021; Amagliani, O'Regan, & O'Mahony, 2016; Li, 2022; Renzetti, Hoek, & Sman, 2021).

Зі зростанням температури рухливість молекул амілози збільшується і вона починає вимиватися з гранул. Амілопектин (розгалужений полімер з молекулярною масою близько мільйона) поводить інакше. Його кристали плавляться в процесі нагрівання, але залишаються в ядрі залишків гранул. Доведено, що у повністю клейстеризованій дисперсії крохмалю амілоза відіграє головну роль у процесі гелеутворення (Miles, Morris, & Ring, 1985). Формування сітки з макромолекул амілози починається майже одночасно з початком клейстеризації крохмалю (Putseys, Gommès, & Goderis, 2011).

Досліджуючи кінетику процесів клейстеризації крохмалів, автори зазначають, що енергія активації (E_a) процесу клейстеризації залежить від температури. Наприклад, за даними (Spigno, & De Faveri, 2004) для температур менше 79 °C енергія активації клейстеризації крохмалю рису становить 144 кДж/моль, а при температурах вище 79 °C знижується до 14 кДж/моль. Дослідники довели, що при температурах менше 79,5 °C енергія активації варіюється в інтервалі 144...230 кДж/моль, а при температурах понад 79,5 °C становить 14...30 кДж/моль.

Проведені дослідження кінетики клейстеризації картопляного крохмалю способом *in vitro* показали, що залежності ступеня вилучення амілози від часу найкраще лінеаризуються в координатах рівняння Крюгера-Циглера (Скнар, Миргородська-Терентьєва, & Ніколенко, 2023). Встановлено, що уявна енергія активації процесу клейстеризації в інтервалі температур 60...70 °C становить 191 кДж/моль, а в інтервалі температур 80...90 °C зменшується до 22 кДж/моль. Високе значення енергії активації процесу клейстеризації в області низьких температур є неочікуваним. Якщо отримане за високих температур значення енергії активації на рівні 22 кДж/моль можна пояснити дифузійними ускладненнями, то значення відповідної величини близькі до 200 кДж/моль притаманні процесам з хімічною взаємодією. Авторами цієї статті запропоновано розглядати як таку хімічну взаємодію уявлення про ослаблення числених водневих зв'язків між макромолекулами амілози. З огляду на те, що для розриву одного водневого зв'язку потрібна енергія порядку 21 кДж/моль, то для десятка таких зв'язків між ОН-групами макромолекул амілози енергія розриву може становити порядку 210 кДж/моль. Оскільки водневі зв'язки відповідають за кристалізацію амілози й амілопектину, можна очікувати, що вони мають вирішальну роль і в руйнуванні крохмальних гранул під час клейстеризації.

Розраховані значення енергій активації показують, що процес клейстеризації за температур 60...70 °C відбувається в кінетичному режимі. Очевидно, що його

інтенсифікація можлива в результаті збільшення константи швидкості процесу ослаблення міжмолекулярних водневих зв'язків за рахунок підвищення температури та/або використання каталізатора.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Збільшення швидкості екстракції амілози може бути досягнуте при застосуванні ультразвукової обробки. В (Li, Wu, & Yang, 2019) показано, що зі збільшенням інтенсивності та частоти ультразвуку швидкість екстракції амілози збільшувалась. У (Setyawati та ін., 2016) було систематично досліджено вплив обробки ультразвуком і часу обробки на вміст амілози в обробленому крохмалі. Встановлено, що при використанні ультразвуку в лужному середовищі екстракція амілози може бути реалізована при більш низькій температурі за більш короткий час, порівняно з існуючим методом водного вилучення амілози.

У (Palav, & Seetharaman, 2006) показано, що збільшення температури розчину крохмалю шляхом мікрохвильового нагрівання призводить до прискорення екстракції амілози. Причому при збільшенні швидкості нагрівання зміна швидкості екстракції уповільнюється.

Як каталізатор у літературі часто згадуються кислоти, які мають промислове застосування у процесах гідролізу крохмалів з метою їх деструкції до глюкози та низки низькомолекулярних цукрів на її основі. Також кислоти використовують у виробництві декстринів — модифікованих крохмалів із зменшеним ступенем полімеризації амілози й амілопектину. Для прискорення процесів їхньої термічної деструкції застосовують попереднє насичення крохмалю неорганічними кислотами, що інтенсифікують процеси гідролізу. Як правило, вказується, що під час кислотного гідролізу крохмалю спочатку має місце послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілози й амілопектину. Далі відбувається розрив α -D-(1,4)- і α -D-(1,6)-зв'язків крохмалю за участі молекул води, що призводить до накопичення в розчині суміші олігосахаридів, моно-, ди- і трисахаридів. Незважаючи на промислове використання кислотного гідролізу крохмалю, в літературі не представлені дослідження щодо механізму та кінетичних закономірностей впливу кислот на процес клейстеризації крохмалю, зокрема на стадію вилучення амілози з крохмальних гранул у розчин. Можна припустити, що послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами крохмалю буде сприяти процесу вилучення амілози з крохмальних гранул, але спрогнозувати за яких значень рН та в якій мірі прискориться цей процес не можливо.

Важливо також оцінити вплив кислоти як каталізатора на енергію активації процесу вилучення амілози з крохмальних гранул. Результати таких досліджень мають теоретичне і практичне значення, оскільки дадуть змогу встановити стадії процесу, що лімітують його швидкість, та розробити пропозиції щодо його інтенсифікації.

Мета дослідження: встановити закономірності впливу кислотності розчинів на ефективність процесу клейстеризації крохмалю в ізотермічних умовах за умов відносно великого надлишку води.

Матеріали і методи. Використано картопляний крохмаль (ДСТУ 4286:2004) з вологовмістом 16,8% і зольністю 0,30%. Нейтралізація 100 г сухого крохмалю відбувається за витрати $8,5 \text{ см}^3$ 0,10 М розчину натрію гідроксиду.

Дослідження кінетики клейстеризації проводили у круглодонній колбі з лопатевою мішалкою. Об'єм розчину складав 400,0 см³. Використовували такі буферні розчини: рН 5,0 — суміш 0,05 М розчину калію гідрофталата з натрієм гідроксидом; рН 4,0 — 0,05 М розчин калію гідрофталата; рН 3,6 — насичений розчин калію гідротартрата; рН 3,0 — суміш 0,05 М розчину калію гідрофталату з хлоридною кислотою. Нагрівання колби та підтримку сталості температури здійснювали за допомогою термостата. Крохмаль додавали до розчинів буферів при перемішуванні. Маса наважки крохмалю складала 4,00 г. Із заданим інтервалом відбирали аліквоти розчину суспензії в центрифужні пробірки. Для зупинки процесу клейстеризації пробірки швидко охолоджували. Після цього розчини центрифугували протягом 10 хв при 3000 об/хв. Після центрифугування відбирали аліквоти прозорих розчинів об'ємом 1,00 мл та переносили їх у мірні колби на 100,0 мл. Додавали 0,25 мл 0,05 н. розчину йоду і доводили до мітки дистильованою водою. Через 30 хв здійснювали вимірювання світлопоглинання розчинів на спектрофотометрі за довжиною хвилі 610 нм.

Максимальне насичення розчину амілози визначали за описаною вище методикою після шестигодинної витримки крохмальної суспензії за заданої температури. При розрахунку ступеня клейстеризації знаходили відношення поточних величин світлопоглинання розчинів з йодом до його максимального значення. Для врахування похибки вимірювання проводили по три паралельних експерименти в однакових умовах. Константи швидкості процесу вилучення амілози розраховували за формулою Крюгера-Циглера:

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

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

Значення констант швидкості вилучення амілози з картопляного крохмалю були отримано графічним способом, як тангенс куту нахилу прямих у координатах $(1 - (1 - X)^{1/3})^2$ — $\ln t$.

Для розрахунку енергій активації використовували рівняння Ареніуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

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

Викладення основних результатів дослідження. Дослідження кінетики вилучення амілози з картопляного крохмалю проводили в буферних розчинах з рН 3...5 при температурах 62, 66 і 70 °С. Отримані дані показано на рис. 1—4. Як видно з рис. 1, вилучення амілози в буферному розчині з рН = 5,0 найбільш інтенсивно відбувається у проміжок часу до 10 хвилин. Подальша витримка суспензії при заданих температурах призводить до значно повільнішого зростання ступеня вилучення амілози в часі з асимптотичним виходом на граничні значення. При збільшенні температури процесу відбувається закономірне збільшення ступеня вилучення амілози.

Аналіз рис. 2 дає підстави стверджувати, що зменшення значень рН суспензії крохмалю призводить до прискорення процесу екстракції амілози. На це вказують

більші значення ступеня вилучення порівняно з експериментальними даними, отриманими при рН 5,0. Зростання ступеня вилучення при кожній температурі становить понад 10%. Такий ефект спостерігається на фоні незмінності загальної форми залежностей ступеня вилучення амілози від часу витримки суспензії крохмалю. Як і в більш лужному середовищі, при рН 4,0 збільшення температури позитивно впливає на ступінь вилучення амілози.

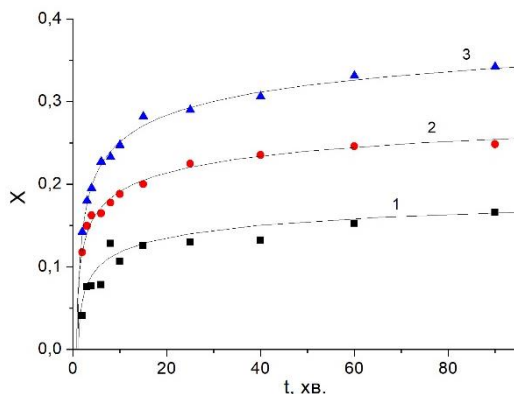


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення амілози в буферному розчині з рН = 5,0 від часу ізомеричної витримки при температурах: 1 — 62; 2 — 66; 3 — 70 °С

Примітка: тут і на рис. 2—4 кінетичні криві побудовані на основі рівняння Крюгера-Циглера.

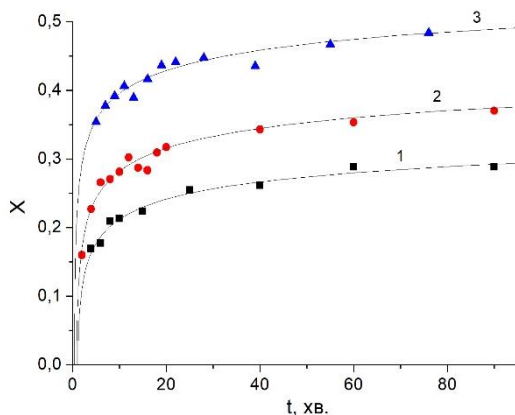


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення амілози в буферному розчині з рН = 4,0 від часу ізомеричної витримки при температурах: 1 — 62; 2 — 66; 3 — 70 °С

При подальшому підкисленні суспензії можна спостерігати новий ефект, який проявляється у меншій залежності ступеня вилучення амілози від температури реалізації процесу. Як видно з рис. 3, криві $X-t$ зближуються між собою. Можна зробити висновок, що каталітичний ефект іонів гідрогену превалює над температурною залежністю процесу.

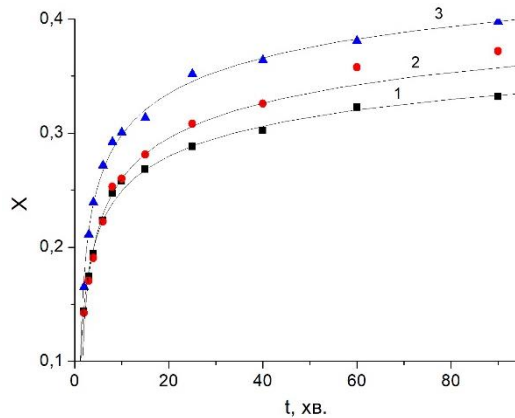


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення амілози в буферному розчині з $\text{pH} = 3,6$ від часу ізомерічної витримки при температурах: 1 — 62; 2 — 66; 3 — 70 °C

Максимальні значення ступеня вилучення амілози, що в обраних експериментальних умовах досягають значення 55%, спостерігаються на кінетичних кривих, які отримано при $\text{pH} 3$ (рис. 4).

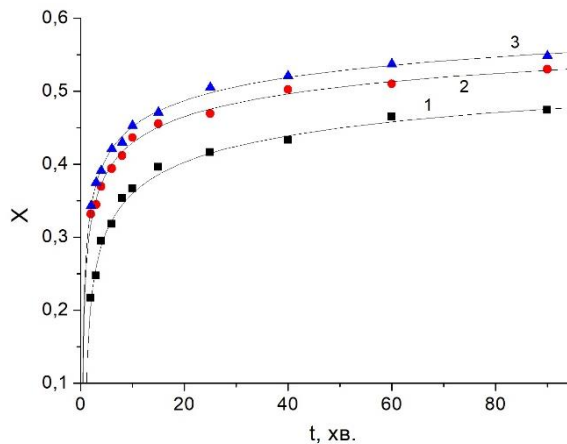


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення амілози в буферному розчині з $\text{pH} = 3,0$ від часу ізомерічної витримки при температурах: 1 — 62; 2 — 66; 3 — 70 °C

Для визначення констант швидкості процесу вилучення амілози з крохмалю ми скористались рівнянням Крюгера-Циглера. Раніше встановлено, що це рівняння найкращим чином описує експериментальні дані з кінетики клейстеризації картопляного крохмалю за надмірного вмісту води в нейтральному середовищі (Скнар, Миргородська-Терентьєва, & Ніколенко, 2023). Аналогічна обробка даних у слабокислих розчинах показала, що рівняння Крюгера-Циглера є найбільш релевантним і для опису залежностей ступеня вилучення амілози від часу витримки крохмалю у слабокислих середовищах.

Результати розрахунків констант швидкості процесу вилучення амілози за даними рис. 1—4 наведено в таблиці. На основі залежності констант швидкості від

температури проведення процесу проведені розрахунки величин енергії активації цього процесу для різних значень рН реакційного середовища. Їхні значення також представлені в таблиці.

Таблиця. Константи швидкості рівняння Крюгера-Циглера за різних рН і температур та енергія активації процесу вилучення амілози з картопляного крохмалю в інтервалі 62—70 °С

рН	$t, ^\circ\text{C}$	$-\ln k$	$E_a, \text{кДж/моль}$
3,0	62	4,783	22,2
	66	4,694	
	69	4,597	
3,6	62	5,655	51,1
	66	5,424	
	70	5,227	
4,0	62	5,960	138,0
	66	5,393	
	70	4,943	
5,0	62	7,131	185,2
	66	6,293	
	70	5,581	

Як видно з отриманих даних, зменшення рН суспензії крохмаль–розчин призводить до зменшення енергій активації процесу вилучення амілози з крохмальних гранул у розчин. Цій закономірності добре відповідають дані про енергію активації вилучення амілози при проведенні процесу клейстеризації в дистильованій воді: при рН 6,8 енергія активації становить 191,3 кДж/моль (Скнар, Миргородська-Терентьева, & Ніколенко, 2023).

Графік залежності енергії активації від рН показано на рис. 5. Крива має S-подібну форму з різким зменшенням енергії активації в інтервалі рН від 4,5 до 3,5 та ділянкою зменшення швидкості її зміни в інтервалі рН 3—3,5.

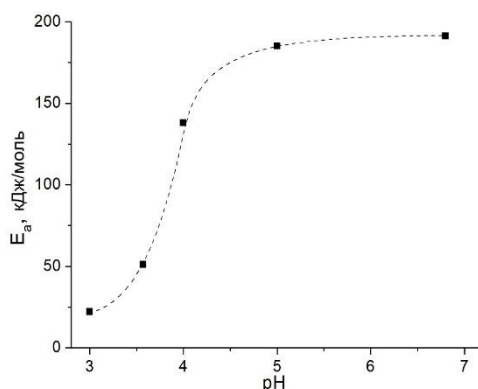
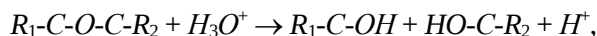


Рис. 5. Залежність енергії активації процесу вилучення амілози з картопляного крохмалю від рН розчинів при реалізації процесу клейстеризації в кінетичному режимі

Встановлена закономірність свідчить про вплив іонів гідрогену на силу міжмолекулярних зв'язків амілози: чим вища їх концентрація, тим менша сила міжмолекулярної взаємодії, тобто менша міцність міжмолекулярних водневих зв'язків. Наприклад, за даними (Van der Sman, & Mauer, 2019) сила міжмолекулярних зв'язків амілози добре корелює з величиною об'ємної щільності водневих зв'язків, що доступні до утворення. Очевидно, що з ростом концентрації іонів гідрогену зростає частка протонізованих атомів кисню в гідроксильних групах амілози й амілопектину і зменшується міцність їх водневих зв'язків. З цієї точки зору можна припустити, що при насиченні крохмалю протонами подальше підкислення розчину вже не буде так суттєво впливати на міцність міжмолекулярних зв'язків полімерів. Цей висновок добре пояснює той факт, що на кривій E_a (pH) ми спостерігаємо другий перегин і зменшення швидкості зміни E_a в інтервалі pH 3—3,5.

Слід відмітити, що зниження величини E_a процесу вилучення амілози при зменшенні pH розчину можна пояснити не тільки зміною міцності міжмолекулярних водневих зв'язків, але й можливістю поступового гідролізу амілози та амілопектину, тобто розпадом їх макромолекул на менші фрагменти внаслідок розриву $-C-O-C-$ зв'язків:



де R_i — фрагменти крохмалю.

Оскільки в таких реакціях іони гідрогену не витрачаються, то їх вважають каталізатором. Такий гідроліз має промислове значення і його проводять у порівняно сильноокислих розчинах і за температур вищих, ніж температура клейстеризації.

Можливість перебігу гідролізу крохмалю в умовах нашого експерименту було перевірено шляхом визначення зміни маси його наважок при обробці їх буферними розчинами за температури 50 °C (тобто до початку клейстеризації). Припустили, що при гідролізі можуть утворитися водорозчинні фрагменти полімерів, що призведе до зменшення маси крохмалю. Наважки крохмалю (2 г) витримували при інтенсивному перемішуванні одну годину в розчинах (об'ємом 75 мл). Потім декантували, тричі промивали дистильованою водою з подальшою декантацією та висушували нерозчинний залишок при 100—110 °C. Дослідження показали, що зміни в масах наважок крохмалю в дослідах з дистильованою водою і розчинами з pH 3—4 є однаковими і становлять 16,75%. Аналогічне зменшення маси на 16,75% спостерігали при висушуванні крохмалю за тих же температур, що вказує на зменшення маси внаслідок його дегідратації. Отже, в умовах проведених експериментів при pH 3—4 утворення водорозчинних олігомерів крохмалю не підтверджено, що дає змогу зробити висновок про відсутність гідролізу за обраних умов (pH 3—4, час — 60 хв, температура — 50 °C, модуль — 27 г/л).

Збільшення кислотності суспензії в діапазоні pH 3—4 і температурі 60—70 °C призводить до прискорення вилучення амілози з картопляного крохмалю. Оскільки утворення водорозчинних форм при температурі 50 °C і підвищенні кислотності суспензії крохмалю до pH 3—4 не було виявлено, то можливим гідролізом крохмалю можна знехтувати і на встановлені в дослідженні закономірності щодо прискорення процесу клейстеризації він не впливає. Припущення про вплив

іонів гідрогену на міцність міжмолекулярних водневих зв'язків амілози добре пояснює отримані експериментальні дані. Незважаючи на відсутність хімічної реакції як такої, іони гідрогену можна розглядати як своєрідний каталізатор процесу вилучення амілози з крохмальних гранул, оскільки в їх присутності знижується енергія активації процесу та підвищується його швидкість. Формальне використання математичного опису процесу клейстеризації за допомогою рівнянь хімічної кінетики виявилось виправданим з точки зору виявлення закономірностей перебігу процесу і можливості кількісної оцінки його параметрів.

Висновки

Досліджено вплив кислотності суспензії картопляного крохмалю на ступінь вилучення амілози в ізотермічних умовах. Апроксимація експериментальних даних з коефіцієнтом кореляції більше 0,99 проведена за рівнянням Крюгера-Циглера. Отримані константи швидкості процесу екстракції амілози використано для розрахунку енергій активації цього процесу за рівнянням Ареніуса. Встановлено, що зменшення рН суспензії від 6,8 до 3 призводить до зменшення енергії активації від 191,3 кДж/моль до 22,2 кДж/моль. Залежність енергії активації від рН має S-подібний характер. Така залежність пояснена впливом іонів гідрогену на силу міжмолекулярної взаємодії амілози та ефектом насичення ними крохмалю в інтервалі рН 3—3,5. Отже, іони гідрогену можна розглядати як умовний каталізатор процесу клейстеризації і підкислення суспензії в зазначеному діапазоні рН та запропонувати як спосіб технологічного вирішення проблеми прискорення процесу.

Література

- Скнар, І. В., Миргородська-Терентьева, В. Д., Должиков, С. С., Ніколенко, М. В. (2023). Клейстеризація картопляного крохмалю способом *in vitro* за надмірного вмісту води. 1. Кінетика процесу в ізотермічних умовах. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 29(1), 188—198. Взято з: <https://drive.google.com/file/d/1P-L8xlqkudhsbb-XJPnCqRdTrTYRea5R/view>.
- 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., Fetke, 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>.
- 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>.

- 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>.
- Miles, M. J., Morris, V. J., Orford, P. D., Ring, S. G. (1985). The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydrate Research*, 135(2), 271—281. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90778-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90778-X).
- Palav, T., Seetharaman, K. (2006). Mechanism of starch gelatinization and polymer leaching during microwave heating. *Carbohydrate Polymers*, 65, 364—370. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.024>.
- Putseys, J. A., Gommès, C. J., Van Puyvelde, P., Delcour, J. A., Goderis, B. (2011). In situ SAXS under shear unveils the gelation of aqueous starch suspensions and the impact of added amylose–lipid complexes. *Carbohydrate Polymers*, 84(3), 1141—1150. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.003>.
- Renzetti, S., van den Hoek, I., van der Sman, R. (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/10.3390/foods10102311>.
- 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).
- Van der Sman, R. G. M., Mauer, L. J. (2019). Starch gelatinization temperature in sugar and polyol solutions explained by hydrogen bond density. *Food Hydrocolloids*, 94, 371—380. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.03.034.
- Setyawati, Yohana Dwi, Ahsan, Sitti Faika, Ong, Lu Ki, Soetaredjo, Felycia Edi, Ismadji, Suryadi, Ju, Yi-Hsu. (2016). Production of glutinous rice flour from broken rice via ultrasonic assisted extraction of amylose. *Food Chemistry*, 203, 158—164. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.02.068.
- Yuanhui, Li, Zhenfeng, Wu, Na, Wan, Xuecheng, Wang, Ming, Yang. (2019). Extraction of high-amylose starch from *Radix Puerariae* using high-intensity low-frequency ultrasound. *Ultrasonics — Sonochemistry*, 59, 104710. doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104710.