

УДК 547:917

10.15407/polymerj.41.02.077

Огляд

## Хімічна й фізична модифікація крохмалю – сучасні тенденції

**O.A. Радченко, С.І. Сінельников, С.В. Рябов, Л.А. Гончаренко**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*В огляді проаналізовано результати літературного пошуку з питань хімічної та фізичної модифікації крохмалю, отриманого з різних природних сировинних джерел. Наведено приклади практичного застосування модифікованого крохмалю, переважно в харчовій промисловості.*

**Ключові слова:** крохмаль, хімічна модифікація, фізична модифікація, похідні крохмалю.

### Вступ.

Нині в усьому світі наукова спільнота стурбована глобальними проблемами, і серед них питання забезпечення ринку продуктів харчування, забруднення довкілля, синтезу біологічно лояльних матриць для транспорту лікарських препаратів і багато інших. Для вирішення таких серйозних проблем потрібні нові матеріали, які б відповідали усім сучасним вимогам.

Крохмаль уже протягом багатьох десятиліть привертає до себе пильну увагу дослідників як перспективний природний матеріал, який використовується в різних галузях промисловості. Останнім часом спостерігається значний інтерес до модифікації крохмалю і до його модифікованих продуктів; цей напрям інтенсивно досліджується і знаходить широке практичне застосування для харчової індустрії, біомедичних цілей (наприклад доставка ліків, інженінг тканин), для очищення стічних вод, створення біодеградабельних матеріалів [1–3].

Крохмаль – природний полісахарид, він має унікальні властивості й особливості, до яких належать: – постійна відновлюваність у природі й невичерпність сировинних ресурсів для його отримання. Крохмаль міститься в культурах з малим терміном дозрівання, таких як картопля, кукурудза, рис, пшениця, маніока, ячмінь, банани та ін. Це вигідно відрізняє його від целюлози, отримуваної з деревини, мінімальний термін дозрівання якої навіть для швидкоростучих сортів становить 18–20 років;

- можливість модифікації шляхом хімічного, фізичного, мікробіологічного (ферментативного) або комбінованого впливу й отримання похідних з новими, практично цінними властивостями;
- здатність до численних перетворень, відомих з області органічної хімії;
- нетоксичність, доступність і дешевизна.

В огляді проаналізовано джерела наукової літератури за усім останніх років і наведено сучасні методи

хімічної модифікації крохмалю, серед яких зшивання, етерифікація, естерифікація, окиснення, гідроліз тощо, і способи фізичної модифікації (прежелатинізація, екструзія, гідротермічна обробка, обробка ультразвуком та ін.). Також наведено приклади практичного застосування модифікованого крохмалю в харчовій індустрії.

Крохмаль ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ ) – натуральний, відновлюваний у природі продукт класу вуглеводів, формується в рослинах у результаті фотосинтезу й характеризується такими унікальними властивостями як біодеградабельність, біосумісність і нетоксичність. До його складу входять два типи макромолекул (або полімерів) – амілоза й амілопектин, що складаються з ланок  $\alpha$ -D-глюкози, пов’язаних між собою глюкозидними зв’язками. Амілоза має лінійну будову, а амілопектин – розгалужену. Особливості просторової будови амілози й амілопектину пов’язані з конфігурацією глюкозидного зв’язку. При утворенні молекули амілози залишки глюкози зв’язуються між собою  $\alpha$ -(1→4)-глюкозидними зв’язками, тоді як для амілопектину характерна наявність достатньої кількості (блізько 5 %)  $\alpha$ -(1→6)-зв’язків (рис. 1).

Застосування нативного крохмалю обмежується

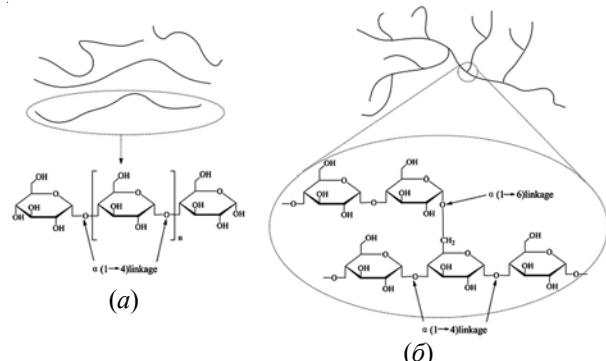


Рис. 1. Структурні формули амілози (a) й амілопектину (b)

Таблиця 1. Зразки крохмалю, отримані з різної сировини

Англійська назва	Українська назва
E1401 Acid-treated starch	Крохмаль, оброблений кислотою
E1402 Alkaline-treated starch	Крохмаль, оброблений лугом
E1403 Bleached starch	Крохмаль відбілений
E1404 Oxidized starch	Крохмаль окиснений
E1405 Starches, enzyme-treated	Крохмаль, оброблений ензимами
E1410 Monostarch phosphate	Монокрохмаль фосфат
E1411 Distarch glycerol	Дикрохмаль гліцерин (зшитий)
E1412 Distarch phosphate esterified with sodium trimetaphosphate	Дикрохмаль фосфат, естерифікований триметанатрійфосфатом
E1413 Phosphated distarch phosphate	Фосфатований дикрохмаль фосфат
E1414 Acetylated distarch phosphate	Ацетильований дикрохмаль фосфат
E1420 Starch acetate esterified with acetic anhydride	Крохмаль ацетильований оцтовим ангідридом
E1421 Starch acetate esterified with vinyl acetate	Крохмаль ацетильований вінілацетатом
E1422 Acetylated distarch adipate	Ацетилдикрохмаль адипат
E1423 Acetylated distarch glycerol	Ацетильований дикрохмаль гліцерин
E1440 Hydroxypropyl starch	Гідроксипропілкрохмаль
E1442 Hydroxypropyl distarch phosphate	Гідроксипропілдикрохмаль фосфат
E1443 Hydroxypropyl distarch glycerol	Гідроксипропілдикрохмаль гліцерин
E1450 Starch sodium octenyl succinate	Крохмальнатрійоктенілсукцинат
E1451 Acetylated oxidized starch	Ацетильований окиснений крохмаль

тим, що він не розчиняється в холодній воді і схильний до деструкції. Для подолання цих недоліків і досягнення інноваційних результатів крохмаль хімічно модифікують шляхом введення різних функціональних груп у його основний ланцюг, у такий спосіб істотно розширяючи галузі його застосування.

#### Хімічна модифікація крохмалю.

Немодифікований крохмаль має обмежене застосування в харчовій індустрії. Загалом це пояснюється тим, що нативний крохмаль при нагріванні утворює слабкозв'язані пухкі гумоподібні пасті, які при охолодженні самовільно (спонтанно) желеють. З цієї причини виробники харчових продуктів віддають перевагу модифікованому крохмалю, що відрізняється від нативного поліпшеними фізико-хімічними та експлуатаційними характеристиками. Властивості нативного крохмалю можна істотно змінити різними способами модифікації, як хімічними, так і фізичними, а також застосуванням ензимів (мікробіологічний метод).

Мета модифікації – зробити похідні крохмалю придатними для специфічних областей практичного застосування, особливо там, де потрібні підвищена здатність утримувати воду (волого), стійкість до дії високої температури, посилення сполучних характеристик крохмальмісних композицій, поліпшення їхніх загущувальних властивостей (створення потрібної консистенції харчових продуктів), а також мінімізація синерезису крохмалю – процесу, при якому гель із часом колапсує (стискається) й виділяє рідину, наприклад воду. Крохмаль, орієнтований на ринки збути, має різні структуру, зовнішній вигляд, термін зберігання, органолептичні властивості (Sajilata & Singhal, 2004 [4]). Також для виробничого процесу важливі такі характеристики як в'язкість, опір зсуву, значення pH і

стабільність за підвищеної температури.

У табл. 1 наведено зразки модифікованого крохмалю, отримані з різних сировинних джерел, які відповідають сучасним вимогам певних сегментів ринку крохмальмісних продуктів.

Наразі модифікований харчовий крохмаль належить до харчових добавок, обмеження щодо його модифікації, використання й маркування чітко визначено документами «Звід федеральних нормативних актів» <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2006-title3-vol1/content-detail.html> і «Європейська директива з харчових добавок» [4], які регламентують використання таких похідних крохмалю в харчових продуктах:

Модифікований крохмаль містить заміщені гідроксильні групи з низьким або дуже низьким ступенем заміщення (0,25–0,40 і 0,08–0,21). Модифікація крохмалю за допомогою ензимів (amylolytic enzymes) приводить до його гідролізу (розщеплення) з утворенням низькомолекулярних продуктів – мальтодекстрину або

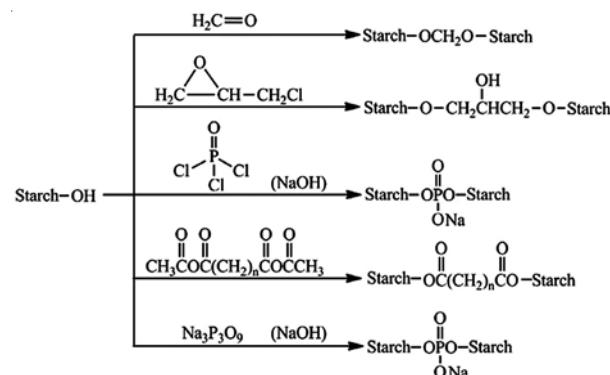


Рис. 2. Загальні схеми реакцій хімічного зшивання крохмалю з використанням різних зшивальних агентів

Таблиця 2. Класифікація методів модифікування крохмалю ([5], Miyazaki et al., 2006)

Тип модифікації	Метод	Продукт
Хімічна	Зшивання	Дикрохмаль фосфат та ін.
	Заміщення	Естери крохмалю: ацильований крохмаль, крохмаль фосфат, октенілсуцинат крохмалю
	Окиснення	Етери крохмалю: гідроксипропілкрохмаль, карбоксиметилкрохмаль, катіонний крохмаль тощо
	Кислотний гідроліз	Оксинений крохмаль
	Термоконверсія (декстринізація)	Відбілений крохмаль
Фізична	Прежелатинізація	Декстрин та ін.
	Термообробка (відпалювання)	Гідротермічно оброблений крохмаль
	Обробка ультразвуком	Крохмаль, оброблений ультразвуком
Біологічна	Модифікація ензимами	Мальтодекстрин, циклодекстрин, амілоза тощо

декстрину (Miyazaki et al., 2006 [5]), які широко використовуються в харчовій та фармацевтичній промисловості.

У табл. 2 наведено класифікацію зразків модифікованого крохмалю, отриманих різними методами.

#### Зшивання.

У макромолекулах крохмалю міститься багато реакційноздатних гідроксильних груп. Хімічне зшивання гідроксильних груп крохмалю здійснюється за допомогою зшивальних агентів (бі- чи трифункціональних) і супроводжується утворенням об'ємної (або тривимірної) сітчастої структури макромолекул. Як зшивальні агенти використовуються фосфор оксихлорид ( $\text{POCl}_3$ ), епіхлоргідрин, натрій триполіфосфат (STPP), натрій триметафосфат (STMP). На рис. 2 наведено схеми деяких реакцій зшивання крохмалю з використанням різних зшивальних агентів.

Хімічне зшивання нативного крохмалю дає змогу поліпшити деякі його характеристики, наприклад термомеханічні і температуру желатинізації. Так, у роботі

[6] було показано, що в'язкість розчинів зшитого крохмалю (синтезованого з використанням STPP і STMP) істотно зростає, а температура желатинізації підвищується, при цьому ентальпія желатинізації дещо зменшується. Також відзначається, що розчинність у воді і набухання зшитих крохмалів із пшениці зменшуються, натомість температурний пік желатинізації зсувається в областьвищої температури. Автори роботи [7] підтверджують, що зшитий кукурудзяний крохмаль менш здатний до набухання і розчинення у воді, також зменшується прозорість клейстеру порівняно з нативним крохмалем. Описані явища можливі, коли підвищення щільності зшивання в структурі перешкоджає дезінтеграції гранул крохмалю в процесі досягнення температури желатинізації різних типів крохмалю.

Коо зі співробітниками [7] виявили, що кристалічність модифікованого кукурудзяного крохмалю і нативного крохмалю практично не відрізняється. Ідентична картина (відсутність морфологічних змін) спостерігалася при обробці пшеничного крохмалю  $\text{POCl}_3$ .

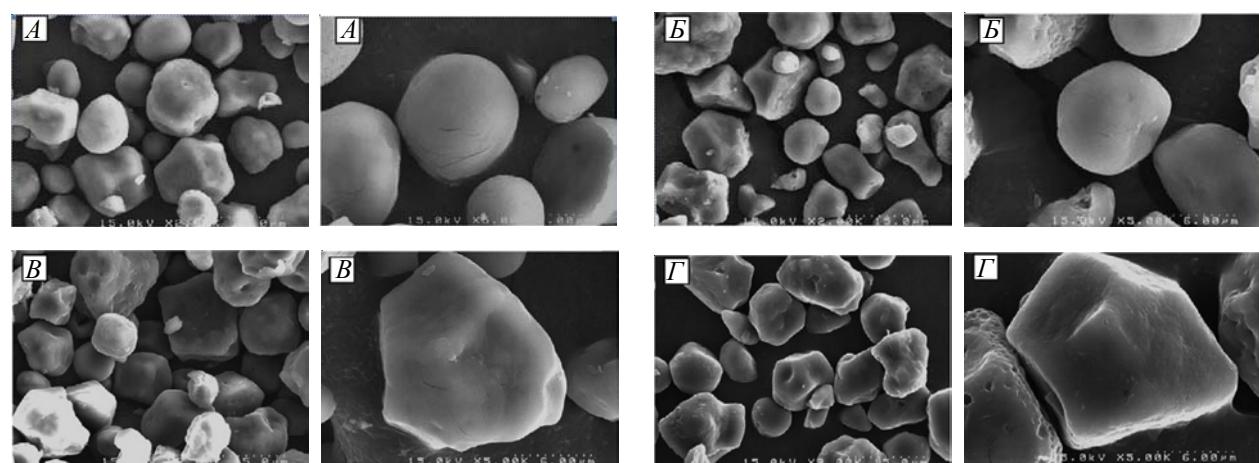


Рис. 3. Електронні мікрознімки (сканувальна електронна мікроскопія) нативного та зшитого кукурудзяного крохмалю, отриманого за різної кількості зшивального агента (суміш триметафосфату і триполіфосфату натрію, STMP/STPP): 0 (нативний крохмаль) (A); 5 STMP/STPP (B), 10 (B) і 12 % мас. (Г). Збільшення мікроскопа 200 (ліворуч), 500 (праворуч)

[6]. Цей факт може бути свідченням того, що процес зшивання відбувається переважно в аморфних областях гранул крохмалю і практично не зачіпає його кристалічні області. Електронні мікрофотографії нативного і зшитого крохмалю, отримані СЕМ-методом, істотно відрізняються (рис. 3). У гранул нативного кукурудзяного крохмалю полігональна форма з чітко вираженими краями, тоді як зшитий крохмаль має нерівну поверхню і темні зони на поверхні гранул [8]. Наявність таких зон на поверхні гранул крохмалю вказує на незначну фрагментацію і утворення глибоких порожнин (канавок) у гранулах.

Аналогічні результати отримано й іншими авторами – наприклад Carmona-Garcia et al. [9], які вивчали зшитий банановий крохмаль, отриманий обробкою нативного крохмалю сумішшю STMP/STPP.

Таким чином, зшивання макромолекул нативного крохмалю відіграє дуже важливу роль у зміні його властивостей – істотно впливає на розчинність (набухання), термомеханічний зсув, стабільність клейстеру (зокрема в кислому середовищі), температуру желатинізації та в'язкість.

### Етерифікація.

Етери крохмалю можуть бути отримані взаємодією його гідроксильних груп із різними реакційно-здатними сполуками (наприклад оксидами етилену чи

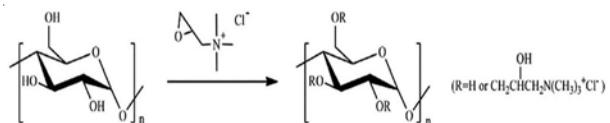


Рис. 4. Синтез катіонного крохмалю сухим методом з використанням 2,3-епоксипропілтриметиламоній хлориду [99]

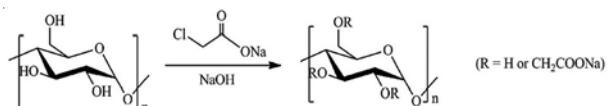


Рис. 5. Схема отримання карбоксиметильованого крохмалю [26]

пропілену). В такий спосіб отримують катіонний крохмаль, аніонний крохмаль, а також амфотерний та нейтральний крохмаль. Порівняно з нативним крохмалем його етерифіковані похідні мають поліпшенні фізико-хімічні характеристики – термічну стабільність, підвищену реакційну здатність, здатність до тиксотропії і т.п. Такі етери крохмалю використовуються як флокулянти, добавки, матриці для доставки ліків, при виробництві паперу тощо.

Катіонний крохмаль належить до практично важливих модифікованих продуктів, у які позитивно заряджений іонний фрагмент вводять реакцією з аміно-,

Таблиця 3. Синтез етерів крохмалю різними методами

Заряд іона	Крохмаль (сировина)	Реагент <sup>a</sup>	Метод	DS <sup>b</sup>	% RE <sup>c</sup>	Л-ра
Катіон	Кукурудза	ETA	Сушіння	0,70	70,0	[102]
Катіон	Кукурудзяне зерно	GTAC	Вологий процес	0,99	–	[103]
Катіон	Кукурудзяне зерно	НММАНС	Сушіння	0,83	96,3	[104]
Катіон	Пшениця	ETA	Двошнековий екструдер	–	90,0	[105]
Аніон	Корінь кудзу	SMCA	Органічний розчинник	–	83,9	[106]
Аніон	Кукурудза	CAA	Сушіння	–	54,7	[107]
Аніон	Картопля	MCA	Органічний розчинник/мікрохвильова обробка	0,35	–	[108]
Аніон	Маніок	GAA	Органічний розчинник/УЗ-мікрохвильова обробка	1,09	–	[109]
Аніон	Кукурудзяне зерно	SMCA	Двошнековий екструдер	–	–	[110]
Катіон/Аніон	Кукурудзяне зерно	MCA-CTA	Напівсушіння	0,33/0,30	–	[111]

<sup>a</sup>Реагенти: ETA – 2,3-епоксипропілтриметил амоній хлорид; GTAC – гліцидилтриметил амоній хлорид; НММАНС – гідроксиметилдиметиламіногідрохлорид; SMCA – натрій монохлорацетат; CAA – адукт лимонної кислоти (2-гідрокси-3-хлоропропілліміонна кислота; MCA – монохлорацетат; GAA – льодяна оцтова кислота; CTA – 3-хлор-2-гідроксипропілтриметил амоній хлорид;

<sup>b</sup>DS<sub>катіон</sub> = 162Ч(% N)/(M<sub>N</sub> – M<sub>R1</sub>Ч(% N)); % N – вміст азоту визначали напівмікрометодом К'єльдаля; M<sub>N</sub> – молекулярна маса азоту (14 г моль<sup>-1</sup>);

M<sub>R1</sub> – молекулярна маса реагента в глікозильних одиницях;

DS<sub>аніон</sub> = 162Чn<sub>NaOH</sub>/(m<sub>c</sub> – M<sub>R2</sub>Ч(% N)); m<sub>c</sub> – уточнена маса полімеру (г); M<sub>R2</sub> – молекулярна маса карбоксиметильного залишку

<sup>c</sup>% RE = DS/DS<sub>th</sub>, DS<sub>th</sub> = n<sub>r</sub>/(AGU).

іміногрупами, амонійними чи фосфоніевими групами [10]. Катіонвмісні реагенти – 2,3-епоксипропілтристетиламоній хлорид (ETA) або 3-хлор-2-гідрокси-пропілтристиламоній хлорид (XTA) – зазвичай використовують у препартивних методах отримання катіонного крохмалю в процесі екструзії, у напівсухому або вологому процесах. На рис. 4 наведено схему синтезу катіонного крохмалю з використанням ETA в сухому процесі [11].

Аніонний крохмаль синтезують переважно шляхом введення аніонвмісних функціональних груп (карбоксиметильних чи сульфонатних) у глюкопіранозні ланки, що сприяє підвищенню розчинності продуктів у холодній воді, посиленню їх гідрофільноті та флокуляційної здатності.

Карбоксиметилкрохмаль – основний продукт серед аніонних похідних крохмалю – незмінно привертає увагу науковців і технологів. Продукт отримують різними методами: сухим [12], у водному середовищі [13] і в органічному розчиннику [14]. На рис. 5 наведено схему синтезу карбоксиметилкрохмалю [15].

Амфотерний крохмаль, близький за біодеградабельними властивостями до нативного, може бути отриманий шляхом одночасного введення катіонних і аніонних груп у макромолекули крохмалю. Типові аніонні групи для такої функціоналізації – фосфонатні, фосфатні, сульфонатні, сульфатні й карбоксильні, а серед катіонних – четвертинні амонієві групи і третинні аміногрупи. У табл. 3 наведено результати з отримання етерів крохмалю різними методами.

Серед неіонних похідних крохмалю, зокрема алкілових етерів, особливе місце посідають гідроксипропілкрохмаль і гідроксіетилкрохмаль. Останній застосовують, наприклад, у терапії для кровозаміщення та інтенсивної відновної медицини [16, 17]. Проте спостерігаються побічні ефекти, пов’язані з його коагуляцією і порушенням функції нирок, що обмежує використання продукту [18, 19]. Тому вчені продовжують роботу з оптимізацією фізичних і хімічних властивостей гідроксіетилкрохмалю для досягнення найкращих результатів [20, 21]. Наразі гідроксіетилкрохмаль з високими значеннями молекулярної маси і ступеня заміщення замінено на низькомолекулярний аналог з низьким ступенем заміщення, що дає змогу зменшити накопичення продукту в плазмі й тканинах організму і знизити негативний вплив на систему коагуляції та функцію нирок [22, 23].

### Естерифікація.

#### Ацилювання.

Найдоступнішими і найдешевшими реагентами для хімічної модифікації крохмалю є органічні кислоти та їх похідні (ангідриди). Це пояснюється тим, що органічні кислоти містяться в цілій низці їстівних рослин, багато з них безпечні для здоров’я, що робить їх надзвичайно привабливими модифікувальними агентами для крохмалю, похідні якого використовують у харчовій

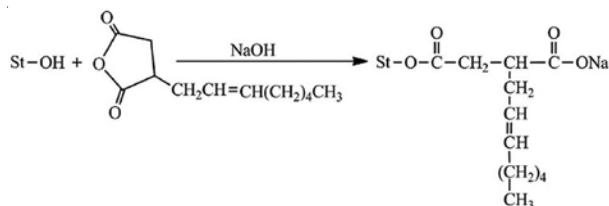


Рис. 6. Реакція естерифікації крохмалю з використанням октенілбурштинового ангідриду [20]

промисловості.

Ацетати крохмалю схвалені як добавки в харчовій промисловості з ідентифікаційним номером Е1420. Їх отримують у результаті обробки крохмалю ацилювальними агентами – оцтовою кислотою або оцтовим ангідридом. У ході реакції частина гідроксильних груп в ангідроглюкозних ланках крохмалю заміщується ацетильними групами, внаслідок чого утворюються етери крохмалю. Вінілацетат також можна використовувати для естерифікації. Кількість ацетильних груп, які можна ввести в макромолекули крохмалю, залежить від концентрації реагентів, pH середовища, тривалості реакції та наявності каталізатора. Найпоширенішими ацилювальними агентами є оцтовий ангідрид, бурштиновий ангідрид і октенілбурштиновий ангідрид, (рис. 6) [24].

*Модифікація дикарбоновими кислотами (на прикладі адіпінової кислоти).*

Адіпінова кислота зазвичай використовується для модифікації крохмалю; оскільки вона містить дві карбоксильні групи, в результаті утворюються як зшиті, так і монозаміщені продукти. Реакцію здійснюють у сусpenзії, у водному середовищі з додаванням лугу і суміші оцтового ангідриду й адіпінової кислоти. Продукт реакції – змішаний ангідрид реагує з крохмалем з утворенням дикрохмаль адіпату і з виділенням оцтової кислоти, як показано на рис. 7. У слабколужному середовищі реакція відбувається досить швидко, але реагент (ангідрид) треба додавати повільно, щоб підтримувати значення pH 8,0 [25].

Дикрохмаль адіпат стабільніший до деформації зсуви за високої температури, а також у кислому середовищі та під дією циклів заморожування-розморожування [26].

Крохмаль із тапіоки, ячменю і пшениці, модифікований сумішшю адіпінової кислоти й оцтового

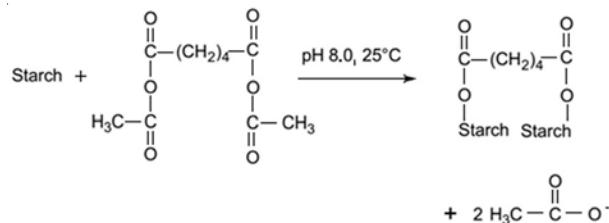


Рис. 7. Реакція зшивання крохмалю з використанням ацетиладіпату [74]

ангідриду, має нижчу температуру желатинізації, більшу в'язкість і знижену стабільність (визначену за  $T=95^{\circ}\text{C}$ ) порівняно з нативним крохмалем [27–29].

У табл. 4 наведено методи модифікування крохмалю органічними кислотами та їх похідними.

Таким чином, естери крохмалю можна отримати варіюванням не тільки типу вихідного крохмалю та модифікувальних агентів, а й таких параметрів реакції як температура, тривалість і катализ. Доцільно застосовувати поряд із хімічною і фізичною модифікацією, наприклад екструзію і прежелатинізацію.

#### *Інші способи хімічної модифікації.*

##### *Окиснення.*

Метод окиснення крохмалю досить зручний для отримання окиснених похідних, які застосовуються в харчовій та інших галузях промисловості. Як окисники використовують Калій перманганат, Натрій гіпохлорит, Гідроген пероксид, персульфати тощо.

Встановлено, що спочатку окиснюються гідрок-

сильні групи, розташовані в позиціях С-2 і С-3 глюкопіранозних ланок, потім у позиції С-6; при цьому гідроксильні групи трансформуються спочатку в карбонільні групи, а згодом – у карбоксильні [30, 31]. На процес окиснення впливають такі основні фактори як температура, pH середовища, тип окисника і тривалість реакції. Порівняно з нативним, окиснений крохмаль має низьку в'язкість, кращі стабільність і здатність до плівковутворення.

Для прикладу на рис. 8 наведено схему синтезу діальдегіду крохмалю і його подальшої трансформації в карбоксильної крохмаль [32, 33].

В отриманих продуктах термічна стабільність і фізико-механічні властивості поліпшуються, а адсорбція води, навпаки, зменшується.

Оскільки наразі методи синтезу, що відповідають принципам «зеленої хімії», набувають дедалі більшої актуальності, використання озону як екологічно безпечного окисника розглядається багатьма дослідниками

Таблиця 4. Огляд методів модифікування крохмалю органічними кислотами та їх похідними

Спосіб модифікування	Переваги	Недоліки	Застосування	Л-ра
Ацетилювання	Поліпшення прозорості у пастоподібному стані Уповільнення ретроградації Зниження температури гелеутворення Стійкість до замерзання-розмерзання	Нестабільність за умов деформації зсуву й високої температури	<i>Харчова промисловість:</i> Добавки для стабілізації консистенції та текстури <i>Інше:</i> Зв'язуюче для таблеток, сигаретні фільтри, біодеградабельний пакувальний матеріал, покриття, адгезиви тощо	[14, 15, 17, 21, 26, 30]
Сукцинілювання	Висока в'язкість Посилення загущувальна здатність Поліпшення прозорості у пастоподібному стані Уповільнення ретроградації Стійкість до замерзання-розмерзання	Нестабільність за умов деформації зсуву й високої температури	Загущувачі та стабілізатори для супів, закусок і заморожених харчових продуктів	[33, 38]
Модифікування OSA-похідним	Зниження температури гелеутворення Підвищення в'язкості в пастоподібному стані Здатність стабілізувати емульсії вода/олія		Стабілізатори емульсійних напоїв  Для інкапсуляції смакових добавок	[10, 32, 39–41]

Продовження таблиці 4

Модифікування SCFA- похідним	Дієтична властивість – пребіотична дія Підвищення вологостійкості	Зниження біодеградабельності	Можливість застосування як пребіотика	[42, 44]
Модифікування MCFA - похідним	Підвищення вологостійкості Підвищення стійкості до дії високої температури		Суміші крохмаль/ПЕНГ Істівні плівки	[44, 45]
Модифікування LCMA - похідним	Посилення гідрофобності Підвищення стійкості до $\alpha$ -амілози	Зниження температури склування	Можливість використання резистентного крохмалю в крохмальних плівках	[46, 47]
Модифікування сумішшю адіпінової кислоти з оцтовим ангідридом	Поліпшення прозорості у пастоподібному стані Підвищення стійкості в пастоподібному стані Поліпшення параметрів в'язкості	Зменшення розчинності	Загущувач	[48, 52]
Естерифікація хлоридом ферулової кислоти	Підвищення гідрофільності Посилення абсорбції ферулової кислоти в кишківнику	Низькі механічні властивості	Функціональна харчова добавка	[53]
Сукцинілювання	Стабільність щодо ензимів	Зниження стійкості до замерзання-розмерзання	Резистентний крохмаль	[7, 54]
Використання естерів малейнової кислоти	Нетоксичність Біосумісність Низька вартість	Прискорення реакцій гідролізу й гліказування	Транспорт лікарських препаратів	[55–57]

\* OSA – октенілсукциновий ангідрид; SCFA – жирні кислоти з коротким ланцюгом; MCFA – жирні кислоти з середнім ланцюгом; LCFA – жирні кислоти з довгим ланцюгом.

як важлива заміна інших реагентів, які сприяють окиснювальним процесам [34–36].

Порівняно з окисненим крохмалем, отриманим із застосуванням низьких концентрацій Натрій гіпохлориту, озонований крохмаль має подібну пастоподібну консистенцію [37] і при цьому не містить токсичних продуктів розпаду хлорвмісних окисників. Тому варто інтенсивно розвивати дослідження процесів озонування крохмалю і утворених продуктів, що надалі сприятиме їх застосуванню в харчовій промисловості та інших галузях.

#### Кислотний гідроліз крохмалю.

Продукти кислотного гідролізу крохмалю використовують у харчовій, паперовій, текстильній промисловості й фармацевтиці [38–40]. Механізм реакції кислотного гідролізу наведено на рис. 9.

Кислотний гідроліз призводить до зменшення

вмісту амілози і молекулярної маси крохмалю, при цьому аморфні області зазнають сильнішого впливу, ніж кристалічні [39]. Внаслідок кислотного гідролізу здатність до набухання і з'язування води, розчинність, загущувальні властивості всіх типів крохмалю погіршуються порівняно з нативним крохмалем [41, 42].

#### Подвійна (комплексна) модифікація крохмалю.

Поширені традиційні методи хімічної модифікації крохмалю – зшивання, щеплення, естерифікація й етерифікація – в деяких випадках виявляються недостатньо ефективними і не відповідають вимогам сучасної індустрії. Тому розробка т. зв. подвійного методу модифікації крохмалю є необхідною умовою отримання продуктів з відповідними властивостями. Для цього використовують комбінації хімічних і фізичних методів модифікації, або ж хімічна модифікація продовжується з використанням ензимів [43–45].

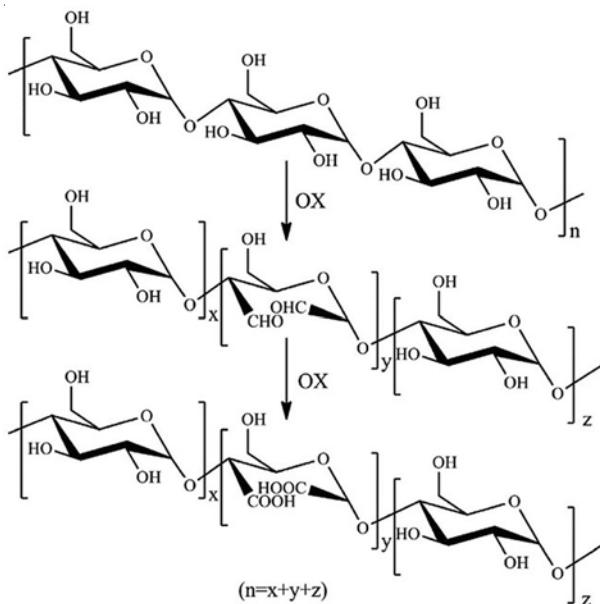


Рис. 8. Схема окиснення крохмалю в діальдегід крохмалю і далі до карбоксилованого крохмалю [6,133]

Наразі досліджено переважно способи подвійної модифікації – ацетилування/окиснення, зшивання/естерифікація або зшивання/окиснення [45–47], її продукти широко застосовуються як емульгатори в харчовій промисловості та в інших областях, наприклад як адсорбенти. Повідомляється, що гідроксипропільований модифікований крохмаль характеризують низькі значення межі міцності при розтягуванні (міцність на розрив) [48], а зшитий крохмаль демонструє поліпшені механічні властивості порівняно з нативним кукурудзяним крохмалем [49].

Тому автори роботи [50] комплексно модифікували крохмаль: спочатку гідроксипропільовали за допомогою пропіленоксиду, а потім зшили. Зразки показали збільшення значень міцності на розрив, подовження при розриві, а також покращення розчинності.

Банановий крохмаль [47] був хімічно модифікований із застосуванням подвійного підходу – естерифікація/зшивання і, навпаки, зшивання/естерифікація.

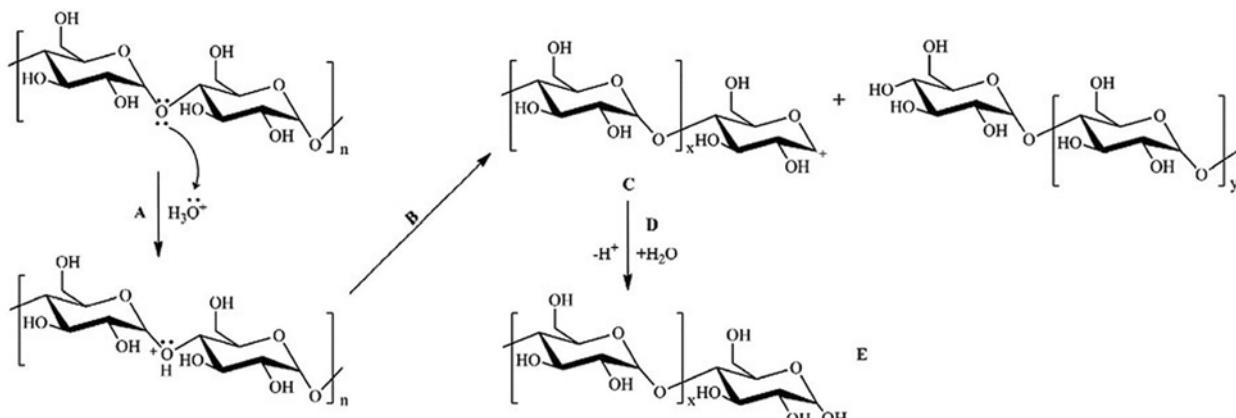


Рис. 9. Механізм реакції кислотного гідролізу [35]

Виявилося, що отриманий продукт легше засвоюється в організмі. В'язкість зразків, отриманих методом зшивання/естерифікація, вища, ніж в'язкість зразків зворотного типу естерифікація/зшивання завдяки більшому вмісту зшитих продуктів реакції. Варто додати, що застосування високого тиску й мікрохвильової обробки також є одним із шляхів отримання двічі модифікованих зразків крохмалю. У табл. 5 наведено характеристики зразків крохмалю, підданого подвійній модифікації.

В Європі виробляється понад 600 різних продуктів з крохмалю, включно з нативним крохмалем, хімічно й фізично модифікованим. Європейське виробництво крохмалю зросло з 8,7 млн тонн у 2004 р. до 10,5 млн тонн у 2014 р.

#### Сучасні методи фізичної модифікації крохмалю, отриманого з різних джерел рослинної сировини.

Фізичним методам модифікації часто віддається перевага, оскільки вони не пов'язані з використанням хімічних сполук і реагентів, які можуть бути небезпечні для здоров'я людини. Слід зазначити, що фізична модифікація проста, дешева й безпечна для довкілля, а в її результаті макромолекулярна структура крохмалю може бути як збережена, так і піддана фрагментації.

Способи модифікації включають обробку нативних гранул крохмалю при різних комбінаціях таких факторів як температура, вологість, тиск, напруга зсуву і вплив ультразвуку. Фізична модифікація включає в себе й механічну дію для зміни розміру гранул крохмалю.

Традиційні і широко застосовувані методи фізичної модифікації – барабанне сушіння, сушіння розпиленням і екструзія дають змогу проводити попередні процеси клейстеризації, коли змінюється структура гранул крохмалю одночасно з частковою деполімеризацією компонентів крохмалю; також до них належать гідротермічні методи – відпалювання і термоволого-обробка, при яких цілісність макромолекул крохмалю зберігається.

Нещодавно нові методи фізичної модифікації крохмалю з різних рослинних джерел було проаналізовано і класифіковано (табл. 6).

Таблиця 5. Поширені комбінації способів подвійного чи комбінованого модифікування крохмалю й характеристики отриманих продуктів

Крохмаль (сировина)	Подвійне модифікування	Характеристики	Л-ра
Кукурудзяне зерно	Поперечне зшивання/обробка надвисоким тиском	Прискорення реакції зшивання. Зменшення тривалості реакції	[125]
Картопля	Естерифікація/щеплення	Значне збільшення адсорбційної емності щодо води	[126]
Картопля	Етерифікація/ мікрохвильова обробка	Підвищення стійкості до замерзання-розмерзання. Зменшення тривалості реакції	[127]
Банан	Поперечне зшивання/ етерифікація	Підвищення в'язкості. Зменшення ентальпії гелеутворення. Зниження температури ретроградації	[128]
Саго	Ацилювання/ етерифікація	Підвищення розчинності. Зниження тенденції до ретроградації	[129]
Рис	Поперечне зшивання/ окиснення	Зменшення розчинності та здатності до спінювання. Прозорість у пастоподібному стані. Зниження тенденції до ретроградації. Підвищення здатності до опору зсуву	[130]
Кукурудза	Поперечне зшивання/ щеплення	Ефективне вилучення металів та основних барвників	[131]

Оскільки більшість типів нативного крохмалю мають обмежені області застосування через свою нестабільність за різних значень температури і pH, фізична модифікація дає змогу поліпшити розчинність нативного крохмалю у воді і зменшити розмір його частинок, підвищити стійкість до нагрівання, поліпшити гелетвірні й адгезійні властивості для того, аби зробити їх придатними для промислового застосування [62–67].

#### Прежелатинізація крохмалю.

Прежелатинізований крохмаль (ПЖК) утворюється в процесі повної желатинізації та сушіння. Найважливіші особливості ПЖК – покращені водопоглинання і розчинність, що сприяє утворенню миттєвих крохмальних сусpenзій при їх диспергуванні в холодній воді, без нагрівання. Функціональні властивості ПЖК сильно залежать від способу приготування, типу рослинних джерел і умов сушіння.

Попередня желатинізація (клейстеризація) може бути здійснена за допомогою барабанного сушіння (найчастіше використовуваного в промислових масштабах [68–70]), розпиловального сушіння й екструзійної обробки. ПЖК застосовуються переважно як загущувачі в багатьох харчових продуктах, таких як дитяче харчування, супи швидкого приготування й десерти [71].

Процес попередньої клейстеризації відбувається в одну або в дві стадії. При одностадійному способі водну суспензію крохмалю (пасту) подають у барабани, які одночасно желатинізують і зневоднюють крохмальну пасту. При двостадійному процесі спочатку готують окремо суспензію, потім її обробляють в спеціальній високотемпературній печі і згодом зневоднюють барабанним сушінням [72].

Використання подвійного сушильного барабана

Таблиця 6. Сучасні методи фізичної модифікації крохмалю

Типи фізичної модифікації	Література
Перегрівання крохмалю	Steeneken and Woortman [51]
Повторний синерезис	Lewandowicz and Soral-Smietana [52]
Термічна повільна обробка (сухе нагрівання)	Chiu et al. [53]
Обробка тиском	Pukkahuta et al. [54]
Багаторазове глибоке заморожування й відтавання	Szymonska et al. [55]
Контрольований процес миттевого падіння тиску	Zarguili et al. [56] Maache-Rezzoug et al. [57]
Механічна активація при перемішуванні в кульовому млині	Huang et al. [58]
Мікронізація у вакуумному кульовому млині	Che et al. [59]
Обробка імпульсним електричним полем	Han et al. [60]
Обробка коронним електричним розрядом	Nemtanu and Minea [61]

для нативного рисового крохмалю із різним вмістом амілопектину дає змогу отримувати працездатній рисовий крохмаль з показником поглинання води і індексом розчинності у водівищими, ніж у нативного крохмалю [71]. Такі зміни можна пояснити макромолекулярною дезорганізацією (аморфізацією) та деградацією крохмалю в процесі його термічної обробки.

Працездатній рисовий крохмаль з низьким вмістом амілопектину аморфізований сильніше, ніж продукт із підвищеним вмістом, за рахунок вивільнення розчинного компонента при термічній обробці [73].

Сушіння розпилюванням, або спрей-сушіння – досить поширені технології в харчовій промисловості і часто використовуються для мікрокапсулювання різних інгредієнтів [74, 75]. Спрей-сушінням отримують желатинізований крохмаль у вигляді сферичних частинок однакового розміру і з мінімумом дефектів, що важливо при модифікації матеріалу для використання в специфічних виробах, наприклад у таблетках.

Висушений розпилюванням клейкий рисовий крохмаль отримували з попередньо желатинізованого рисового крохмалю; встановлено, що він має аморфну структуру і порушену сферичну форму гранул [76]. Також було встановлено, що солодку картоплю можна сушити з розпилюванням, і отримані при цьому порошки використовують як добавки до різних продуктів для забезпечення різноманітності їхніх функціональних властивостей [77].

Екструзійна технологія – універсальний швидкий високотемпературний процес. У процесі екструзії крохмалю його нагрівають, стискають за допомогою одно- чи двошnekового гвинта і продавлюють крізь фільтеру за високих температур і тиску, внаслідок чого відбуваються зміни в його молекулярній структурі. При екструзійній обробці крохмаль може перетворюватися з гранульованого напівкристалічного матеріалу в високов'язку пластичну масу [78]. Це перетворення супроводжується руйнуванням кристалічної структури крохмалю і утворенням більш низькомолекулярних полісахаридів [79]. У роботі [80] повідомляється, що швидкість перетравлення крохмалю сорго збільшується після екструзії приблизно в 10 разів порівняно з відхідним.

#### *Гідротермічна модифікація.*

До гідротермічних методів модифікації крохмалю, які змінюють деякі фізико-хімічні властивості, не руйнуючи при цьому гранулярну структуру, належать відпалиювання і термовологообробка. Ці процеси відбуваються за температури вище температури склування, але нижче температури желатинізації і при невисокій вологості (переважно нижче 35 % мас.). Численні дослідження довели вплив термовологообробки на морфологію та фізико-хімічні властивості бобових, бульбових і зернових типів крохмалю, зокрема на значні зміни ступеня кристалічності, набухання і в'язкості, параметрів гелеутворення, здатності до ретроградації та стійкості до ферментативного і кислотного гідролізу [109–116]. Фізичні властивості модифікованого крохмалю багато в чому залежать від походження крохмалю й обраних умов процесу. Так, наприклад, термовологообробка бобового крохмалю за низької вологості (22–27 % мас.) і високої температури (100–120 °C) протягом 16 год кардинально змінює структуру й фізико-хімічні властивості зразків: набухання гранул і в'язкість клейстеру зменшуються, а термічна стабільність, температура желатинізації, стійкість продукту до кислотного гідролізу підвищуються [117, 118]. Автори робіт [119] і [88] повідомляють, що термовологообробка рисового борошна поліпшує якість текстури й кулінарні властивості рисової локшини.

#### *Відпалиювання.*

Відпалиювання – фізична обробка крохмальних гранул за наявності тепла й води. У табл. 7 [81–89] наведено параметри відпалиювання і клейстеризації для різних типів крохмалю протягом певного часу [90]. У процесі відпалиювання в області температури склування підвищується молекулярна рухливість ланцюгів крохмалю, збільшується впорядкованість у його кристалічних областях, що може спричинити підвищення температури клейстеризації і збільшення термічної стабільності.

Аморфні ділянки в гранулах крохмалю набагато більше, ніж кристалічні області, сприяють рухливості до водопоглинання і пластифікації (при цьому збільшується рухливість макроланцюгів в аморфних областях). При відпалиюванні дефектні кристаліти поступово зливаються і перегрупуються, тобто відбувається перекристалізація, завдяки якій утворюються більш досконалі кристаліти [91]. Відпалиювання можна здійснювати в кілька стадій, але більш поширеним є одностадійний процес [81, 86, 92–103]. Двостадійне [87, 103] і багатоступінчасте відпалиювання [83, 104] використовують рідше.

Вплив відпалиювання на морфологію, структуру та властивості крохмалю з різних рослинних джерел було вивчено за допомогою методів ДСК [86, 96, 100, 105–107], СЕМ [89, 97, 102], PCA [86, 89], <sup>13</sup>C крос-поліризації/ЯМР (<sup>13</sup>C/МАС ЯМР) [90, 100], методом набухання гранул [88, 107, 108].

#### *Термовологообробка.*

Термовологообробку крохмалю з різних рослинних джерел здійснюють зазвичай за температури вище температури склування, але нижче температури желатинізації і при невисокій вологості (переважно нижче 35 % мас.). Численні дослідження довели вплив термовологообробки на морфологію та фізико-хімічні властивості бобових, бульбових і зернових типів крохмалю, зокрема на значні зміни ступеня кристалічності, набухання і в'язкості, параметрів гелеутворення, здатності до ретроградації та стійкості до ферментативного і кислотного гідролізу [109–116]. Фізичні властивості модифікованого крохмалю багато в чому залежать від походження крохмалю й обраних умов процесу. Так, наприклад, термовологообробка бобового крохмалю за низької вологості (22–27 % мас.) і високої температури (100–120 °C) протягом 16 год кардинально змінює структуру й фізико-хімічні властивості зразків: набухання гранул і в'язкість клейстеру зменшуються, а термічна стабільність, температура желатинізації, стійкість продукту до кислотного гідролізу підвищуються [117, 118]. Автори робіт [119] і [88] повідомляють, що термовологообробка рисового борошна поліпшує якість текстури й кулінарні властивості рисової локшини.

Отже, термовологообробка істотно впливає на ступінь кристалічності та структуру гранул крохмалю [119], спричинює переорієнтацію й асоціацію полімерних ланцюгів амілози й амілопектину, призводить до

Таблиця 7. Параметри відпаливання і клейстеризації для різних типів зернового крохмалю

Джерело крохмалю	Параметри відпаливання				Параметри клейстеризації					Література
	$T$ , °C	Кількість стадій	Час, год	$H_2O:Kp$	Kp: $H_2O$	$T_p$ , °C	$T_c$ , °C	$T_k$ , °C	$\Delta H$ , Дж/г	
Картопля (нативна)	–	–	–	–	–	59,1	61,9	66,8	18,3	Vermeylen et al. [81]
Картопля (відпалена)	51	1	24	2:01	–	64,9	66,8	71,1	18,3	
Картопля (відпалена)	50	1	72	10:01	–	61,1	63,1	70,7	18,0	Kohyama and Sasaki [82]
Картопля (відпалена)	40	кілька	24	3:01	–	–	–	–	–	Nakazara and Wang [83]
Маніок (нативний)	–	–	–	–	–	65,4	71,5	81,5	8,8	Atichokundomchai et al. [84]
Маніок (відпалений)	51	1	72	3:01	–	70,7	74,0	81,3	9,4	Atichokundomchai et al. [84]
Ячмінь восковий (нативний)	–	–	–	–	1:04	53,0	59,0	68,6	10,8	Qi et al. [85]
Ячмінь восковий (відпалений)	48	1	168	надлишок	1:04	65,4	67,4	73,3	11,0	Qi et al. [85]
Кукурудза (нативна)	–	–	–	–	1:05	56,9	67,7	76,5	17,6	Qi et al. [86]
Кукурудза (відпалена)	55	1	168	надлишок	1:05	72,1	76,4	82,3	16,9	Qi et al. [86]
Кукурудза воскова (відпалена)	55	1	168	надлишок	1:05	73,3	77,3	83,1	17,3	Qi et al. [86]
Пшениця (нативна)	–	–	–	–	1:03	58,4	63,2	69,0	100,0	Shi [87]
Пшениця (відпалена)	52	1	4	3:01	1:03	67,0	69,4	73,2	8,8	Shi [87]
Рис восковий (нативний)	–	–	–	–	1:03	76,2	81,2	87,1	19,2	Shi [87]
Рис восковий (відпалений)	70	1	48	3:01	1:03	86,9	90	93,7	19,6	Shi [87]
Рис (нативний)	–	–	–	–	1:03	67,7	73,5	78,7	13,2	Hormdok and Noomhorm [88]
Рис (відпалений)	55	1	24	3:01	1:03	71,1	74,7	79,1	11,0	Hormdok and Noomhorm [88]
Ячмінь (нативний)	–	–	–	–	1:03	61,3	65,3	72,8	10,0	Waduge et al. [89]
Ячмінь (відпалений)	50	1	72	3:01	1:03	66,7	69,8	77,0	10,0	Waduge et al. [89]
Ячмінь восковий (нативний)	–	–	–	–	1:03	59,3	64,9	81,8	13,0	Waduge et al. [89]
Ячмінь восковий (відпалений)	50	1	72	3:01	1:03	66,2	70,2	82,9	13,4	Waduge et al. [89]

$Kp:H_2O$  – співвідношення крохмаль:вода;  $T_p$ ,  $T_c$ ,  $T_k$  – відповідно початкове, середнє й кінцеве значення температури желatinізації;  $\Delta H$  – ентальпія желatinізації.

часткового плавлення кристалітів [101]. Така обробка пригнічує процес набухання гранул крохмалю,

уповільнює швидкість клейстеризації та збільшує прозорість гелів крохмалю [119, 120].

### *Нетермічні методи фізичної модифікації крохмалю.*

Більшість консервованих продуктів піддають термічній обробці за високої температури протягом кількох секунд або хвилин. Такі високоенергетичні методи обробки зазвичай погіршують смакові якості й можуть призвести до втрати вітамінів і поживних речовин у продукті. Для подолання чи мінімізації таких небажаних наслідків створено концепцію нетермічної обробки. Порівняно з традиційними тепловими процесами нетермічні процеси також вбивають патогенні мікроорганізми, інактивують ферменти, при цьому не змінюючи смак, колір, текстуру поживних речовин і функціональних компонентів харчових продуктів. Ці процеси успішно застосовують як ефективне додавання або навіть заміну теплових процесів [121–124]. Останні дослідження показали, що різні види нетермічної обробки неоднаково впливають на фізико-хімічні властивості крохмалю. Такі процеси здійснюють за високого гідростатичного тиску [125–127], за допомогою ультразвукового впливу [128–131], дією пульсуючого електричного поля [124, 132] чи мікрохвильовою обробкою [133] крохмалю з різних рослинних джерел.

Так, у харчової промисловості можна використовувати тиск від 400 до 900 МПа. Зазвичай обробка тиском призводить до обмеження здатності крохмальних гранул до набухання і в'язкість системи стає нижчою порівняно з продуктами, підданими тепловій обробці [134]. Крім того, під тиском клейстеризація крохмалю може відбуватися за кімнатної температури чи навіть нижче 0 °C. Літературні джерела наводять результати численних досліджень щодо обробки тиском крохмальних гелів [126, 135–143]. Показано, наприклад, що властивості крохмальних паст і гелів, отриманих обробкою високим тиском, відрізняються від характеристик зразків, желатинізованих термообробкою [144].

Blaszcak і ін. [145] виявили, що восковий кукурудзяний крохмаль після обробки тиском 650 МПа протягом 3 хв у надлишку води втрачав анізотропні властивості і ставав абсолютно аморфним. Натомість картопляний крохмаль, оброблений тиском 600 МПа протягом 3 хв, зазнав незначної деструкції, проте його ступінь кристалічності не змінився [125].

Stute та ін. [146] повідомляють, що крохмаль різного рослинного походження желатинізується в різних діапазонах високого тиску. Водночас крохмаль із картоплі, ячменю, кукурудзи і пшениці, оброблений високим тиском, зберігав гранульовану форму і мав обмежену здатність до набухання [144, 146].

Ультразвук – це звук, частота якого лежить вище порога чутливості людського вуха (понад 18 кГц). Останнім часом високопотужний ультразвук використовують як метод нетермічної обробки продуктів у харчової промисловості. Це дає змогу змінювати й поліпшувати деякі технологічно важливі параметри приготування харчових продуктів, і крохмаль є одним з них.

Ультразвук широко застосовують у харчовій

промисловості при здійсненні різних технологічних процесів, наприклад при кристалізації, гомогенізації, емульгуванні й екстракції тощо. Внаслідок такої обробки змінюється в'язкість і піноутворення розчинів/сuspензій крохмалю. За допомогою ультразвуку вивчають процеси інактивації ферментів і бактерій, порушення клітинних мембрани і утворення вільних радикалів.

Ультразвукові методи впливу було застосовано до кількох видів крохмалю (солодкої картоплі, тапіоки, картоплі, кукурудзи) і інших полісахаридів [129]. Спостерігали деструкцію кристалічних областей у гранулах крохмалю кукурудзи, коли нативний кукурудзяний крохмаль обробляли високопотужним ультразвуком за частоти 24 кГц [147]. Ефективний спосіб зменшення молекулярної маси полісахаридів, таких як крохмаль і хітозан, – це обробка їх водних розчинів ультразвуком за частоти 360 кГц [128]. Деградацію крохмалю при дії ультразвуку пояснюють утворенням вільних радикалів і механохімічним ефектом.

Порівняно з традиційною тепловою пастеризацією технологія впливу імпульсів електричного поля є нетермічним способом консервування харчових продуктів, який убиває патогенні мікроорганізми та інактивує ферменти, при цьому зводить до мінімуму втрати смаку, кольору, текстури поживних речовин [148]. Наразі малодослідженими залишаються фізико-хімічні властивості крохмалю, підданого впливу імпульсів електричного поля. У роботах Хана та ін. водні сусpenзії кукурудзяного крохмалю обробляли імпульсним електричним полем за напруженості 50 кВ/см [132] і отримали такі результати: температура жалатинізації, ступінь кристалічності й ентальпія модифікованого кукурудзяного крохмалю зменшувалися з підвищенням напруженості електричного поля. Крім того, змінювалася форма гранул.

### **Висновки.**

Крохмаль – полісахарид з унікальними властивостями: швидко відновлюється за природних умов, а також розкладається (біодеструктує) у довкіллі; здатний до численних хімічних перетворень; має практично невичерпну сировинну базу (велика кількість рослин, які можуть слугувати джерелом його отримання; поширення їх у світі; малий термін дозрівання культур); і, відповідно, економічно доцільний. Тому матеріали на основі крохмалю широко застосовують у харчової промисловості, інжінірингу тканин, очищення стічних вод, створення біодеградабельних матеріалів, для доставки ліків.

Природні особливості нативного крохмалю, такі як погана розчинність у холодній воді і схильність до деструкції, створюють певні технологічні проблеми і обмежують його використання. Проте є чимало способів подолати ці труднощі. В огляді проаналізовано й систематизовано результати літературного пошуку щодо методів модифікування крохмалю. Методологічно їх

можна поділити на хімічні й фізичні. До хімічних методів належать зшивання, етерифікація, естерифікація, окиснення, гідроліз і т. ін. Також використовують комбінації хімічних методів. Фізичні способи модифікування крохмалю – прежелатинізація, відпалювання за наявності й за відсутності води, обробка тиском, ультразвуком, імпульсним електричним полем тощо – також ефективно допомагають досягти потрібних

технологічних характеристик. Причому варто зауважити, що фізичним методам модифікації часто віддається перевага, оскільки вони не пов’язані з використанням хімічних сполук і реагентів, які можуть бути небезпечні для здоров’я людини чи для довкілля. Результати досліджень автори аналізують переважно з погляду потреб харчової промисловості.

## Література

1. Xie F., Pollet E., Halle P.J., Averous L. Starch-based nano-biocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 2013, 38, Issue 10–11: 1590–1628. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.002>
2. Ambigaipalan P., Hoover R., Donner E., Liu Q., Jaiswal S., Chibbar R., Nantanga K.K.M., Seetharaman K. Structure of faba bean, black bean and pinto bean starches at different levels of granule organizations and their physicochemical properties. *Food Res. Int.*, 2011, 44, Issue 9: 2962–2974. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.07.006>
3. Li W., Xiao X., Zhang W., Zheng J., Luo Q., Ouyang S., Zhang G. Compositional, morphological, structural and physicochemical properties of starches from seven naked barley cultivars grown in China. *Food Res. Int.*, 2014, 58: 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.01.053>
4. Sajilata M.G., Singhal R.S. Specialty starches for snack foods. *Carbohydr. Polym.*, 2005, no. 59: 131–151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.012>
5. Miyazaki M.R., Hung P.V., Maeda T., Morita N. Recent advances in application of modified starches for bread making. *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, 17:591–599. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.05.002>
6. Hirsch J., Kokini J. Understanding the Mechanism of Cross-Linking Agents (POCl<sub>3</sub>, STMP, and EPI) Through Swelling Behavior and Pasting Properties of Cross-Linked Waxy Maize Starches. *Cereal Chem.* 2002, Vol. 79, no. 1, p. 102–107. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.1.102>
7. Koo S.H., Lee K.Y., Lee H.G. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24, Issue 6–7: 619–625. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.02.009>
8. Chi H., Xu K., Wu X., Chen Q., Xue D., Song C., Zhang W., Wang P. Effect of acetylation on the properties of corn starch. *Food Chem.*, 2008, 106, Issue 3: 923–928. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.002>
9. Carmona-Garcia R., Sanchez-Rivera M.M., Mendez-Montealvo G., Garza-Montoya B., Bello-Perez L.A. Effect of the cross-linked reagent type on some morphological, physicochemical and functional characteristics of banana (*Musa paradisiaca*) starch. *Carbohydr. Polym.*, 2009, no. 76: 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.029>
10. Kuo W., Lai H. Effects of reaction conditions on the physicochemical properties of cationic starch studied by RSM. *Carbohydr. Polym.*, 2009, no. 75: 627–635. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.004>
11. Perera A., Meda V., Tyler R.T. Resistant starch: A review of analytical protocols for determining resistant starch and of factors affecting the resistant starch content of foods. *Food Res. Int.*, 2010, 43, Issue 8: 1959–1974. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.06.003>
12. Zhou X., Yang J., Qian F., Qu G. Synthesis and application of modified starch as a shell-core main adhesive in a foundry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 116, Issue 5: 2893–2900. <https://doi.org/10.1002/app.31781>
13. Hebeish A., Khalil M.I. Chemical factors affecting preparation of carboxymethyl starch. *Starch*, 1988, 40, Issue 4: 147–150. <https://doi.org/10.1002/star.19880400406>
14. Kittipongpatana O. S., Sirithunyalug J., Laenger R. Preparation and physicochemical properties of sodium carboxymethyl mungbean starches. *Carbohydr. Polym.*, 2006, no. 63: 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.024>
15. Lawal O.S., Lechner M.D., Hartmann B., Kulicke W.M. Carboxymethyl cocoyam starch: Synthesis, characterization and influence of the reaction parameters. *Starch/Starke*, 2007, 59, Issue 5: 224–233. <https://doi.org/10.1002/star.200600594>
16. Entholzner E.K., Mielke L.L., Calatzis A.N., Feyh J., Hipp R., Hargasser S.R. Coagulation effects of a recently developed hydroxyethyl starch (HES 130/0·4) compared to hydroxyethyl starches with higher molecular weight. *Acta Anaesthesiol Scand.*, 2000, 44, Issue 9: 1116–1121. <https://doi.org/10.1034/j.1399-6576.2000.440914.x>
17. Hoffmann J.N., Vollmar B., Laschke M.W., Inthorn D., Schildberg F.W., Menger M.D. Hydroxyethyl starch (130 kD), but not crystalloid volume support, improves microcirculation during normotensive endotoxemia. *Anesthesiology*, 2002, 97: 460–470. <https://doi.org/10.1097/00000542-200208000-00025>
18. Turkan H., Ural A.U., Beyan C., Yalcin A. Effects of hydroxyethyl starch on blood coagulation profile. *Eur. J. Anaesthesiol.*, 1999, 16, Issue 3: 156–159. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2346.1999.00407.x>
19. Boldt J., Suttner S. Plasma substitutes. *Minerva Anestesiol.*, 2005, 71: 741–758.
20. Roche A.M., James M.F., Bennett-Guerrero E., Mythen M.G. A head-to-head comparison of the in vitro coagulation effects of saline-based and balanced electrolyte crystalloid and colloid intravenous fluids. *Anesth. Analg.*, 2006, 102, Issue 4: 1274–1279. <https://doi.org/10.1213/01.ane.0000209000-00025>

- [doi.org/10.1213/01.ane.0000197694.48429.94](https://doi.org/10.1213/01.ane.0000197694.48429.94)
21. Boldt J., Mengistu A., Seyfert U.T., Vogt A., Hellstern P. The impact of a medium molecular weight, low molar substitution hydroxyethyl starch dissolved in a physiologically balanced electrolyte solution on blood coagulation and platelet function in vitro. *Vox Sang.*, 2007, 93 (2): 139–144. <https://doi.org/10.1111/j.1423-0410.2007.00946.x>
22. James M.F. Hydroxyethyl starch is preferable to albumin in the perioperative management of cardiac patients. *J Cardiothorac. Vasc. Anesth.*, 2008, 22, Issue 3: 482–484. <https://doi.org/10.1053/j.jvca.2008.02.017>
23. Tiriyakioğlu O., Yıldız G., Vural H., Goncu T., Ozyazıcıoğlu A., Yavuz S. Hydroxyethyl starch versus Ringer solution in cardiopulmonary bypass prime solutions (a randomized controlled trial). *J. Cardiothorac. Surg.*, 2008, 3: 45. <https://doi.org/10.1186/1749-8090-3-45>
24. Zhou J., Ren L., Tong J., Ma Y. Effect of surface esterification with octenyl succinic anhydride on hydrophilicity of corn starch films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 114, Issue 2: 940–947. <https://doi.org/10.1002/app.30709>
25. Singh J., Dartois A., Kaur L. Starch digestibility in food matrix: A review. *Trends Food Sci. Technol.*, 2010, 21, Issue 4: 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.12.001>
26. Mali S., Grossmann M.V.E. Preparation of acetylated distarch adipates by extrusion. *Food Sci. Technol.*, 2001, 34, Issue 6: 384–389.
27. Ackar D., Babic J., Subasic D., Muhamedbegovic B., Jasic M., Budimlic A., Stankovic I. Preparation of modified tapioca starch with mixture of adipic acid and acetanhydride. *Works Fac. Agric. Univ. Sarajevo*, 2010, 55, no. 60(1): 261–265.
28. Ackar D., Subasic D., Babic J., Sostarec A., Milicevic D. Modification of barley starch with mixtures of organic dicarboxylic acids and acetanhydride. *Technol. Acta*, 2011, 4: 27–33.
29. Siew-Yoong L., Milford H.A. Preparation and characterization of tapioca starch-poly(lactic acid)-Cloisite NA<sup>+</sup> nanocomposite foams. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110, Issue 4: 2337–2344.
30. Moad G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, 36, Issue 2: 218–237. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>
31. Zhang S.D., Zhang Y.R., Zhu J., Wang X.L., Yang K.K., Wang Y.Z. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. *Starch-Stärke*, 2007, 59, Issue 6: 258–268. <https://doi.org/10.1002/star.200600598>
32. Sánchez-Rivera M.M., Garcí'a-Su'arez F.J.L., Vel'azquez Del Valle M., Gutierrez-Meraz F., Bello-P'erez L.A. Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydr. Polym.*, 2005, no. 62: 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.005>
33. Kuakpetoon D., Wang Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. *Carbohydr. Res.*, 2006, no. 341: 1896–1915. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.04.013>
34. Chan H.T., Leh C.P., Bhat R., Senan C., Williams P.A., Karim A.A. Molecular structure, rheological and thermal characteristics of ozone-oxidized starch. *Food Chem.*, 2011, 126, Issue 3: 1019–1024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.113>
35. Sandhu H.P.S., Manthey F.A., Simsek S. Ozone gas affects physical and chemical properties of wheat (*Triticum aestivum* L.) starch. *Carbohydr. Polym.*, 2012, no. 87: 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.09.003>
36. Klein B., Vanier N.L., Moomand K., Pinto V.Z., Colussi R., Zavareze E. Da Rosa, Dias A.R.G. Ozone oxidation of cassava starch in aqueous solution at different pH. *Food Chem.*, 2014, 155: 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.01.058>
37. Chan H.T., Bhat R., Karim A.A. Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, 57 (13): 5965–5970. <https://doi.org/10.1021/jf9008789>
38. Atichokudomchai N., Shobsngob S., Varavinit S. Morphological properties of acid-modified tapioca starch. *Starch/Stärke*, 2000, 52, Issue 8–9: 283–289. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(20009\)52:8/9<283::AID-STAR283>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-379X(20009)52:8/9<283::AID-STAR283>3.0.CO;2-Q)
39. Kong X., Kasapis S., Bao J., Corke H. Influence of acid hydrolysis on thermal and rheological properties of amaranth starches varying in amylose content. *J. Sci. Food Agric.*, 2012, 92, Issue 8: 1800–1807. <https://doi.org/10.1002/jsfa.5549>
40. Hoover R. Acid-treated starches. *Food Rev. Int.*, 2000, 16, Issue 3: 369–392. <https://doi.org/10.1081/FRI-100100292>
41. Singh V., Ali S.Z. Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. *Carbohydr. Polym.*, 2000, no. 41: 191–195. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00086-7)
42. Kaur M., Oberoi D.P.S., Sogi D.S., Gill B.S. Physicochemical, morphological and pasting properties of acid treated starches from different botanical sources. *J. Food Sci. Technol.*, 2011, 48, Issue 4: 460–465. <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0126-x>
43. Zhou Y., Meng S., Chen D., Zhu X., Yuan H. Structure characterization and hypoglycemic effects of dual modified resistant starch from indica rice starch. *Carbohydr. Polym.*, 2014, no. 103: 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.020>
44. Karim A.A., Sufha E.H., Zaidul I.S.M. Dual modification of starch via partial enzymatic hydrolysis in the granular state and subsequent hydroxypropylation. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56 (22): 10901–10907. <https://doi.org/10.1021/jf8015442>
45. Xiao H., Lin Q., Liu G., Yu F. A comparative study of the characteristics of cross-linked, oxidized and dual-modified rice starches. *Molecules*, 2012, no. 17: 10946–10957. <https://doi.org/10.3390/molecules170910946>

46. Zamudio-Flores P.B., Torres A.V., Salgado-Delgado R., Bello-P'erez L.A. Influence of the oxidation and acetylation of banana starch on the mechanical and water barrier properties of modified starch/chitosan blend films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, 115, Issue 2: 991–998. <https://doi.org/10.1002/app.31047>
47. Carlos-Amaya F., Osorio-Diaz P., Agama-Acevedo E., Yee-Madeira H., Arturo Bello-Perez L. Physicochemical and digestibility properties of double-modified banana (*Musa paradisiaca* L.) starches. *J. Agric. Food Chem.*, 2011, 59 (4): 1376–1382. <https://doi.org/10.1021/jf1035004>
48. Lee H.L., Yoo B. Effect of Hydroxypropylation on Physical and Rheological Properties of Sweet Potato Starch. *Food Sci. Technol.*, 2011, 44, Issue 3: 765–770.
49. Kim M., Lee S.J. Characteristics of cross-linked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Carbohydr. Polym.*, 2002, no. 50: 331–337. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00057-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00057-7)
50. Woggum T., Sirivongpaisal P., Wittay T. Properties and characteristics of dual-modified rice starch based biodegradable films. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2014, 67: 490–502. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.03.029>
51. Steeneken P.A.M., Woortman A.J.J. Superheated starch: A novel approach towards spreadable particle gels. *Food Hydrocolloids*, 2009, 2, no. 23: 394–405. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.01.006>
52. Lewandowicz G., Soral-Smietana M. Starch modification by iterated syneresis. *Carbohydr. Polym.*, 2004, no. 56: 403–413. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.03.013>
53. Lim S.-T., Han J.-A., Lim H.S., BeMiller J.N. Modification of starch by dry heating with ionic gums. *Cereal Chem.*, 2002, 79, no. 5: 601–606. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.5.601>
54. Pkkahuta C., Shobsngobi S., Varavimit S. Effect of osmotic pressure on starch: New method of physical modification of starch. *Starch/Starke*, 2007, 59, Issue 2: 78–90. <https://doi.org/10.1002/star.200600509>
55. Szymonska J., Krok F., Komorowska-Czepirska E., Rebilas K. Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing. *Carbohydr. Polym.*, 2003, no. 52: 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00263-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00263-1)
56. Zarguili I., Maache-Rezzoug Z., Loisel C., Doublier J.-L. Influence of DIL hydrothermal process conditions on the gelatinization properties of standard maize starch. *J. Food Eng.*, 2006, 77 (3): 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.07.014>
57. Maache-Rezzoug Z., Maugard T., Zarguili I., Bezzine E. et al. Effect of instantaneous controlled pressure drop (DIC) on Physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches. *J. Cereal Sci.*, 2010, 49 (3): 346–353. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2008.10.005>
58. Huang Z.-Q., Lu J.-P., Li X.-H., Tong Z.F. Effect of mechanical activation on physicochemical properties and structure of cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, 2007, no. 68: 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.017>
59. Che L.-M., Li D., Wang L.-J., Chen X.D., Mao Z.-H. Micronization and hydrophobic modification of cassava starch. *Int. J. Food Prop.*, 2007, 10 (3): 527–536. <https://doi.org/10.1080/10942910600932982>
60. Han Z., Zeng X., Zhang B., Yu S. Effect of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch. *J. Food Eng.*, 2009, no. 93: 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.040>
61. Nemtanu M.R., Minea R. Functional properties of corn starch treated with corona electrical discharges. *Macromol. Symp.*, 2006, 245–246: 525–528. <https://doi.org/10.1002/masy.200651375>
62. Anderson A.K., Guraya H.S., James C., Salvaggio L. Digestibility and pasting properties of rice starch heat-moisture treated at the melting temperature (T<sub>m</sub>). *Starch/Starke*, 2002, 54, Issue 9: 401–409.
63. Khunae P., Tran T., Sirivongpaisal P. Effect of heat-moisture on structural and thermal properties of rice starch differing in amylose content. *Starch/Starke*, 2007, 59, Issue 12: 593–599. <https://doi.org/10.1002/star.200700618>
64. Watcharatewinkul Y., Uttapap D., Rungsardthong V. Enzyme digestibility and acid/shear stability of heat-moisture treated canna starch. *Starch/Starke*, 2010, 62, Issue 3–4: 205–216. <https://doi.org/10.1002/star.200900221>
65. Vieira F.C., Sarmento S.B.S. Heat-moisture treatment and enzymatic digestibility of Peruvian carrot, sweet potato and ginger starches. *Starch/Starke*, 2008, 60, Issue 5: 223–232. <https://doi.org/10.1002/star.200700690>
66. Jiranuntakul W., Puttanlek C., Rungsardthong V., Puncha-Arnon S., Uttapap D. Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches. *J. Food Eng.*, 2001, 104(2): 246–258. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.016>
67. Fechner P.M., Waterwig S., Kiesow A., Heilmann A., et al. Influence of water on molecular and morphological structure of various starches and starch derivatives. *Starch/Starke*, 2005, 57(12): 605–615. <https://doi.org/10.1002/star.200500410>
68. Anastasiades A., Thanou S., Loulis D., Staphoritis A., Karapantsios T.D. Rheological and physical characterization of pregelatinized maize starches. *J. Food Eng.*, 2002, no. 52: 57–66. [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00086-3)
69. Mounsey J.S., O'Riordan E.D. Influence of pregelatinized maize starch on the rheology, microstructure and processing of imitation cheese. *J. Food Eng.*, 2008, no. 84: 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.017>
70. Majzoobi M., Radi M., Farahnaky A., Jamalian J. et al. Physicochemical properties of pre-gelatinized wheat starch produced by a twin drum drier. *J. Agric. Sci. Technol.*, 2011, no. 13(2): 193–202.
71. Nakorn K.N., Tongdang T., Sirivongpaisal P. Crystallinity and rheological properties of pregelatinized rice starches differing in amylose content. *Starch/Starke*,

- 2009, 61, Issue 2: 101–108. <https://doi.org/10.1002/star.200800008>
72. Loisel C., Maache-Rezzong Z., Doublier J.P. in: Tomaszik P., Yuryev V.P., Bertoft E. (Eds.). Starch. Progress in Structural Studies. Modifications and Applications, Pol. Soc. Food Technol., Malopolska Branch, 2004.
73. Yadav R.A., Guha M., Tharanathan N.R., Ramteke S.R. Changes in characteristics of sweet potato flour prepared by different drying techniques. *Lebens. Wiss. Technol.*, 2006, 39: 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.12.010>
74. Shefer A., Shefer S. Novel encapsulation system provides controlled release of ingredients. *Food Technol.*, 2003, 57(11): 40–42.
75. Reineccius G. Flavor Chemistry and Technology, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2006.
76. Laovachiraswan P., Peerapattana J., Srijetadaruk V., Chitropas P., Otsuka M. The physicochemical properties of a spray dried glutinous rice starch biopolymer. *Colloids Surf. B*, 2010, no. 78: 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.02.004>
77. Grabowski J.A., Truong V.D., Daubert C.R. Spray drying of amylase hydrolyzed sweet potato puree and physicochemical properties of powder. *J. Food Sci.*, 2006, 71, Issue 5: 209–217. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2006.00036.x>
78. Brummer T., Meuser F., Lengerich B.V., Niemann C. Effect of extrusion cooking on molecular parameters of corn starch. *Starch/Starke*, 2002, 54, Issue 1: 1–8. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200201\)54:1<1::AID-STAR1>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200201)54:1<1::AID-STAR1>3.0.CO;2-9)
79. Vasanthan T., Yeung J., Hoover R. Detrinization of starch in barley flours with thermostable alpha-amylase by extrusion cooking. *Starch/Starke*, 2001, 53, Issue 12: 616–622. [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200112\)53:12<616::AID-STAR616>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200112)53:12<616::AID-STAR616>3.0.CO;2-M)
80. Mahasukhonthachat K., Sopade P.A., Gidley M.J. Kinetics of starch digestion and functional properties of twin-screw extruded sorghum. *J. Cereal Sci.*, 2010, 51 (3): 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.02.008>
81. Vermeylen R., Goderis B., Delcour J.A. An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydr. Polym.*, 2006, no. 64: 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.024>
82. Kohyama K., Sasaki T. Differential scanning calorimetry and a model calculation of starches annealed at 20 and 50°C. *Carbohydr. Polym.*, 2006, no. 63: 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.004>
83. Nakazawa Y., Wang Y.J. Effect of annealing on starch–palmitic acid interaction. *Carbohydr. Polym.*, 2004, no. 57: 327–335. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.05.011>
84. Atichokudomchai N., Varavinit S., Chinachoti P. A study of annealing and freeze-thaw stability of acid-modified tapioca starch by differential scanning calorimetry. *Starch/ Starke*, 2002, 54, Issue 8: 343–349.
85. Qi X., Tester R.F., Snape C.E., Yuryev V. et al. Molecular basis of the gelatinization and swelling characteristics of waxy barley starches grown in the same location during the same season. Part II. Crystallinity and gelatinization characteristics. *J. Cereal Sci.*, 2004, no. 39: 57–66. [https://doi.org/10.1016/S0733-5210\(03\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0733-5210(03)00066-3)
86. Qi X., Tester R.F., Snape C.E., Ansell R. The effect of annealing on structure and gelatinization of maize starches with amylose dosage series. *Prog. Food Biopolym. Res.*, 2005, no. 1: 1–27.
87. Shi Y.C. Two- and multi-step annealing of cereal starches in relation to gelatinization. *Agric. Food Chem.*, 2008, 56 (3): 1097–1104. <https://doi.org/10.1021/jf072449j>
88. Hormodok R., Noomhorm A. Hydrothermal treatments of rice starch for improvement of rice noodle quality. *Swiss Soc. Food Sci. Technol.*, 2007, no. 40: 1723–1731.
89. Waduge R.N., Hoover R., Vasanthan T., Gao J., Li J. Effect of annealing on the structure and physicochemical properties of barley starches of varying amylose content. *Food Res. Int.*, 2006, no. 39: 59–77. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.05.008>
90. Tester R.F., Debon S.J.J. Annealing of starch: A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2000, 27 (1): 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00121-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00121-X)
91. Jayakody I., Hoover R. Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical sources: A review. *Carbohydr. Polym.*, 2008, no. 74: 691–703. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.032>
92. Karlsson M.E., Eliasson A.C. Gelatinization and retrogradation of potato (*Solanum tuberosum*) starch in situ as assessed by differential scanning calorimetry (DSC). *Swiss Soc. Food Sci. Technol.*, 2003, no. 36: 735–738.
93. Karlsson M.E., Eliasson A.C. Effects of time/temperature treatments on potato (*Solanum tuberosum*) starch: A comparison of isolated starch and starch in situ. *J. Sci. Food Agric.*, 2003, 83, Issue 15: 1587–1592. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1583>
94. Genkina N.K., Noda T., Koltisheva G.I., Wasserman L.A. et al. Effects of growth temperature on some structural properties of crystalline lamellae in starches extracted from sweet potatoes (Sunyred and Ayamurasaki). *Starch/ Starke*, 2004, 55, Issue 8: 350–357.
95. Genkina N.K., Wasserman L.A., Yuryev V.P. Annealing of starches from Potato tubers grown at different environmental temperatures. Effect of heating duration. *Carbohydr. Polym.*, 2004, no. 56: 367–370. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.12.009>
96. Kiseleva V.I., Genkina N.K., Tester R.F., Wasserman L.A. et al. Annealing of normal, low and high amylose starches extracted from barley cultivars grown under different environmental conditions. *Carbohydr. Polym.*, 2004, no. 56: 157–168. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.006>
97. Kiseleva V.I., Krivandin A.V., Forma J., Blaszcak W., et al. Annealing of normal and mutant wheat starches. LN, SEM, DSC and SAXS studies. *Carbohydr. Res.*, 2005, no. 340: 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.10.012>

98. Koroteeva D.A., Kiseleva V.I., Krivandin A.V., Shatalova O.V., et al. Structural and thermodynamic properties of rice starches with different genetic background. Part 2. Defectiveness of different supramolecular structures in starch granules. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2007, 41, Issue 5: 534–547. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.07.005>
99. Kozlov S.S., Blennow A., Kriandin A.V., Yuryev V.P. Structural and thermodynamic properties of starches extracted from GBSS and GWD suppressed potato lines. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2007, 40, Issue 5: 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.11.001>
100. Lin J.-H., Wang S.-W., Chang Y.-H. Effect of molecular size on gelatinization thermal properties before and after annealing of rice starch with different amylose contents. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22, Issue 1: 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.04.004>
101. Ozcan S., Jackson D.S. A response surface analysis of commercial corn starch annealing. *Cereal Chem.*, 2003, 80 (2): 241–243. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2003.80.2.241>
102. Tukomane T., Leerapongnun P., Shobsngob S., Varavinit S. Preparation and characterization of annealed enzymatically hydrolyzed tapioca starch and utilization in tabletting. *Starch/Starke*, 2007, 59, Issue 1: 33–45. <https://doi.org/10.1002/star.200600524>
103. Genkina N.K., Wilkman J., Bertoft E., Yuryev V.P. Effects of structural impaction on gelatinization characteristics of amylopectin. Starches with A- and B-type crystallinity. *Biomacromolecules*, 2007, 8 (7): 2329–2335. <https://doi.org/10.1021/bm070349f>
104. Nakazawa Y., Wang Y.J. Acid hydrolysis of native and annealed starches and branched structure of their Naegeli dextrans. *Carbohydr. Res.*, 2003, 338, Issue 24: 2871–2882. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.09.005>
105. Freitas R.A., Paula R.C., Feitosa J.P.A., Rocha S., Sierakowski M.R. Amylose contents, rheological properties and gelatinization kinetics of yam (*Discorea alata*) and cassava (*Manihot utilisima*) starches. *Carbohydr. Polym.*, 2004, no. 55: 3–8. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00142-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00142-5)
106. Tester R.F., Ansell R., Snape C.E., Yusuph P. Effect of storage temperatures and annealing conditions on the structure and properties of potato (*Solanum tuberosum*) starch. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2005, 36, Issue 1–2: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.02.008>
107. Tsutsui K., Katsuta K., Matoba T., Takemasa M., Nishinari K. Effect of annealing temperature on gelatinization of rice starch suspension as studied by rheological and thermal measurements. *J. Agric. Food Chem.*, 2005, 53 (23): 9056–9063. <https://doi.org/10.1021/jf051001j>
108. Adebowale K.O., Afolabi T.A., Olu-Owolabi B.I. Hydrothermal treatment of finger millet (*Eleusine coracana*) starch. *Food Hydrocolloids*, 2005, 19, Issue 6: 974–983. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.12.007>
109. Lawal O.S. Studies on the hydrothermal modifications of new cocoyam (*Xanthosoma sagittifolium*) starch. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2005, 37, Issue 5: 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.12.016>
110. Gunaratne A., Hoover R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydr. Polym.*, 2002, no. 49: 425–437. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00354-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00354-X)
111. Adebowale K.O., Lawal O.S. Microstructure, physico-chemical properties and retrogradation behavior of mucuna bean (*Mucuna pruriens*) starch on heat moisture treatments. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17, Issue 3: 265–272. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(02\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(02)00076-0)
112. Jiranuntakul W., Puttanlek C., Rungsardthong V., Punchaarnon S. Microstructural and physicochemical properties of heat-moisture treated waxy and normal starches. *J. Food Eng.*, 2011, 104, Issue 2: 246–258. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.016>
113. Miyazaki M., Morita N. Effect of heat-moisture treated maize starch on the properties of dough and bread. *Food Res. Int.*, 2005, 38, Issue 4: 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.10.015>
114. Olayinka O.O., Adebowale K.O., Olu-Owolabi B.I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22, Issue 2: 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.11.004>
115. Pukkahuta C., Suwannawat B., Shobsngob S., Varavinit S. Comparative study of pasting and thermal transition characteristics of osmotic pressure and heat-moisture treated corn starch. *Carbohydr. Polym.*, 2008, no. 72: 527–536. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.09.024>
116. Watcharatewinkul Y., Puttanlek C., Rungsardthong V., Uttaapap D. Pasting properties of heat-moisture treated canna starch in relation to its structural characteristics. *Carbohydr. Polym.*, 2009, no. 75: 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.018>
117. Chung H.J., Lui Q., Hoover R. The impact of heat-moisture treatments on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym.*, 2009, no. 15: 436–447. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.08.006>
118. Chung H.J., Liu Q., Hoover R. Effect of single and dual hydrothermal treatments on the crystalline structure, thermal properties and nutritional fractions of pea, lentil and navy bean starches. *Food Res. Int.*, 2010, 43, Issue 2: 501–508. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.07.030>
119. Yoonyongbuddhgai S., Noomhorm A. Effect of physicochemical properties of high-amylose Thai rice flours on vermicelli quality. *Cereal Chem.*, 2002, 79, Issue 4: 481–485. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.4.481>
120. Liu H., Corke H., Ramsden L. The effect of autoclaving on the acetylation of ae, wx and normal maize starches. *Starch/Starke*, 2000, 52, no. 10: 353–360.

121. *Li Y.Q., Chen Q., Liu X.H., Chen Z.X.* Inactivation of soybean lipoxygenase in soymilk by pulsed electric fields. *Food Chem.*, 2008, 109, Issue 2: 408–414. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.01.001>
122. *Marselles-Fontanet A.R., Martin-Belloso O.* Optimization and validation of PEF processing conditions to inactivate oxidative enzymes of grape juice. *J. Food Eng.*, 2007, 83, Issue 3: 452–462.
123. *Sampedro F., Rivas A., Rodrigo D., Martinez A., Rodrigo M.* Pulsed electric fields inactivation of *Lactobacillus plantarum* in an orange juice-milk based beverage: Effect of process parameters. *J. Food Eng.*, 2007, 80, Issue 3: 931–938. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.08.013>
124. *Torregrosa F., Esteve M.D., Frigola A., Cortes C.* Ascorbic acid stability during refrigerated storage of orange-carrot juice treated by high pulsed electric field and comparison with pasteurized juice. *J. Food Eng.*, 2006, 73, Issue 4: 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.01.034>
125. *Blaszcak W., Valverde S., Fornal J.* Effect of high pressure on the structure of potato starch. *Carbohydr. Polym.*, 2005, no. 59: 377–389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.10.008>
126. *Blaszcak W., Fornal J., Kiseleva V.I., Yurgev V.P., et al.* Effect of high pressure on thermal, structural and osmotic properties of waxy maize and Hylon VII starch blends. *Carbohydr. Polym.*, 2007, no. 68: 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.12.023>
127. *Wang B., Li D., Wang L.J., Yu L.C., et al.* Effect of high pressure homogenization on the structure and thermal properties of maize starch. *J. Food Eng.*, 2008, 87, Issue 3: 436–444. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.12.027>
128. *Czechowska-Biskup R., Rokita B., Lotfy S., Ulanski P., Rosiak J.M.* Degradation of chitosan and starch by 360-kHz ultrasound. *Carbohydr. Polym.*, 2005, no. 60: 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.12.001>
129. *Iida Y., Tuziuti T., Yasui K., Towatu A., Kozuka T.* Control of viscosity in starch and polysaccharide solutions with ultrasound after gelatinization. *Inn. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2008, 9, Issue 2: 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2007.03.029>
130. *Liu H., Bao J., Du Y., Zhou X., Kennedy J.F.* Effect of ultrasonic treatment on the biochemophysical properties of chitosan. *Carbohydr. Polym.*, 2006, no. 64: 553–559. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.11.007>
131. *Margulis M.A., Margulis I.M.* Calorimetric method for measurement of acoustic power absorbed in a volume of a liquid. *Ultrasonic Sonochem.*, 2003, 10: 343–345. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(03\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(03)00100-7)
132. *Han Z., Zeng X., Zhang B., Yu S.* Effects of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch. *J. Food Eng.*, 2009, 93, Issue 3: 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.040>
133. *Kaasova J., Hubackova B., Kadlec P., Prihoda J., Bubnik Z.* Chemical and biochemical changes during microwave treatment of wheat. *Czech. J. Food Sci.*, 2002, 20, no. 2: 74–78. <https://doi.org/10.17221/3513-CJFS>
134. *Nasehi B., Javaheri S.* Application of high pressure in modifying functional properties of starches: A review. *Middle-East J. Sci. Res.*, 2012, 11 (7): 856–861.
135. *Vallons K.J.R., Arendt E.K.* Effects of high pressure and temperature on the structure and rheological properties of sorghum starch. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2009, 10, Issue 4: 449–456. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.06.008>
136. *Vallons K.J.R., Arendt E.K.* Understanding high pressure-induced changes in wheat flour-water suspensions using starch-gluten mixtures as model systems. *Food Res. Int.*, 2010, 43, Issue 3: 893–901. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.12.010>
137. *Bauer B.A., Wiehle T., Knorr D.* Impact of high hydrostatic pressure treatment on the resistant starch content of wheat starch. *Starch/Starke*, 2005, 57, Issue 3–4: 124–133. <https://doi.org/10.1002/star.200400334>
138. *Kawai K., Fukami K., Yamamoto K.* Effects of pressure treatment, holding time and starch content on gelatinization and retrogradation properties of potato starch–water mixtures treated with high hydrostatic pressure. *Carbohydr. Polym.*, 2007, no. 69: 590–596. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.01.015>
139. *Oh H.E., Pinder D.N., Hemar Y., Anema S.G., Wong M.* Effect of high-pressure treatment on various starch – in – water suspensions. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22, Issue 1: 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.01.028>
140. *Oh H.E., Anema S.G., Pinder D.N., Wong M.* Effects of different components in skim milk on high-pressure-induced gelatinization of waxy rice starch and normal rice starch. *Food Chem.*, 2009, 113, Issue 1: 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.107>
141. *Simonin H., Guyon C., Orlowska M., De Lamballerie M., Le-Bail A.* Gelatinization of waxy starches under high pressure as influenced by pH and osmolarity: Gelatinization kinetics, final structure and pasting properties. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2011, 44, Issue 3: 779–786.
142. *Yaldagard M., Mortazavi S.A., Tabatabaei F.* The principles of ultra HP treatment and its applications in food processing/preservation: A review of microbiological and quality aspects. *Afr. J. Biotechnol.*, 2008, 7, no. 16: 2739–2767.
143. *Pukkahuta C., Shobsngob S., Varavinit S.* Effect of osmotic pressure on starch: new method of physical modification of starch. *Starch/Starke*, 2007, 59, Issue 2: 78–90. <https://doi.org/10.1002/star.200600509>
144. *Stolt M., Oinonen S., Autio K.* Effect of high pressure on the physical properties of barley starch. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2001, 1, Issue 3: 167–175.
145. *Blaszcak W., Fornal J., Valverde S., Garrido L.* Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content. *Carbohydr. Polym.*, 2005, no. 61: 132–140. <https://doi.org/10.1016/>

j.carbpol.2005.04.005

146. Stute R., Klingler R.W., Boguslawski S., Eshtiaghi M.N., Knorr D. Effect of high pressure treatment on starches. *Starch/Starke*, 1996, 48, Issue 11–12: 399–408. <https://doi.org/10.1002/star.19960481104>
147. Jambrak A.R., Herceg Z., Subasic D., Babic J., et al. Ultrasound effect on physical properties of corn starch.

*Carbohydr. Polym.*, 2010, no. 79: 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.051>

148. Jeyamkondan S., Jayas D.S., Holley R.A. Pulsed electric field processing of foods: A review. *J. Food Protect.*, 1999, 62, Issue 9: 1088–1096. <https://doi.org/10.4315/0362-028X-62.9.1088>

Надійшла до редакції 23 січня 2019 р.

## Химическая и физическая модификация крахмала – современные тенденции

**E.A. Радченко, С.И. Синельников, С.В. Рябов, Л.А. Гончаренко**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*В обзоре проанализированы результаты литературного поиска по вопросам химической и физической модификации крахмала, полученного из различных природных сырьевых источников. Приведены примеры практического применения модифицированного крахмала, преимущественно в пищевой промышленности.*

**Ключевые слова:** крахмал, химическая модификация, физическая модификация, производные крахмала.

## Chemical and Physical modification of starch: modern trends

**O.A. Radchenko, S.I. Sinelnikov, S.V. Riabov, L.A. Goncharenko**

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*Starch is a polysaccharide having unique properties, like ability to be renewed easily in nature, biodegradability, and in addition, it is inexpensive, readily-available product with extensive application in the food industry and other areas, like tissue engineering, drug release, purification of waste waters, developing of biodegradable materials. To bind, thicken, texture, stabilise and gel-forming are some of the traditional functions of starch.*

*So, native starches (corn normal and waxy, wheat, potato and tapioca) are perfectly suited to a wide variety of applications, food or non-food, where their properties remain irreplaceable. However, usage of native starches is limited due to retrogradation and instability in acid conditions, which result in syneresis and unstable texture, gelatinization difficulties, viscosity changes, low stability at high temperatures etc.*

*In some cases, there is a necessity to improve the performance of the starch and to respond to the specific needs of customers, giving other improved characteristics: solubility with cold water, more stable viscosity with the variations of temperature, hot fluidity, better stability in thaw/freezing cycles, stability at low pH, stability during food processing (high pressure, heat treatment, extrusion) etc.*

*In this review we have provided data dealing with various chemical and physical modifications of starch. Chemical modifications are ensured by esterification, etherification, cross-linking, oxidation, acid hydrolysis and dual modification as well. In turn, physical procedures encompasses the following: pregelatinization, hydrothermal heat treatment, extrusion, ultrasound treatment, impulse electric field etc.*

*It is worth to mention that physical modification methods are currently most requested, due to their ecology-friendly character and ability to get modified starches without involving (or minimization) a hazardous chemical reagents. The main accent in the review presented is placed on the application of modified starches in food industry.*

**Key words:** starch, chemical modification, physical modification, starch derivatives.