

## Natrio hidroksido įtaka bulvių, kukurūzų ir kviečių krakmolo kleisterių ir gelių reologinėms savybėms

J. Galkin, A. Galkina, J. Liesienė, E. Mažonienė

Kauno technologijos universitetas,  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva  
El. paštas edita.mazoniene@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.62.4.3229>

Gauta 2012 m. lapkričio 20 d.; priimta spaudai 2012 m. gruodžio 20 d.

Buvo tirtas kviečių, kukurūzų ir bulvių krakmolas, plautas natrio hidroksido (NaOH) tirpalu, siekiant nustatyti, ar šis tirpalas pašalina lipidus iš krakmolo ir pakeičia jo kleisterių ir gelių reologines savybes. Taikant DSK metodą, buvo pastebėta, kad po plovimo NaOH tirpalu amilozės lipidų kompleksų susidarymo ir suirimo entalpijos pokytis mažesnis ir kviečių, ir kukurūzų krakmolui (32,7 % ir 71,9 % atitinkamai). Bulvių krakmole amilozės ir lipidų kompleksų nebuvo aptikta nei prieš plovimą NaOH, nei po jo. Reologiniai tyrimai parodė, kad iš dalies suardžius amilozės lipidų kompleksus ir pašalinus lipidus arba jų hidrolizės produktus, kviečių ir kukurūzų krakmolo geliai pakeičia savo savybes: sumažėja gelio elastiškumo modulis ( $G'$ ), padidėja kampas delta ( $\delta$ ), t. y. geliai tampa mažiau standūs. Taip pat buvo pastebėta, kad bulvių krakmolo gelis turi santykinai mažą elastiškumo modulį ir didelį kampą delta ir neplaunant su natrio šarmo tirpalu. Taip pat buvo pastebėta, kad plaunant praktiškai nepasikeitė bulvių krakmolo savybės.

### Įvadas

Krakmolas yra gamtinis polimeras, sudarytas iš dviejų polisacharidų – amilozės ir amilopektino. Amilozę sudaro linijinės makromolekulės, kurių pagrindinis struktūrinis vienetas – anhidro-D-gliukopiranozė, sujungta  $\alpha$ -(1,4)-glikozidiniais ryšiais. Ši makromolekulė šviežiai paruoštame tirpale būna atsitiktinio gniužulo pavidalo, tačiau energetiškai palankesnės konformacijos yra vienguba spiralė (susidarant įtarpos kompleksui su lipidu, riebalų rūgštimi ar aukštesniaisiais alkoholiais) arba dviguba spiralė. Abiem atvejais spiralė išorė hidrofiliškesnė, o vidus hidrofobinis [1]. Vieną spiralės viją sudaro šešios  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-anhidrogliukopiranozės grandys. Kita krakmolo sudedamoji dalis yra amilopektinas. Jį sudaro šakotos makromolekulės, kuriose gliukozės molekulės sujungtos  $\alpha$ -(1,4)- ir  $\alpha$ -(1,6)-glikozidiniais ryšiais.  $\alpha$ -(1,4)-glikozidiniais ryšiais sujungtos gliukozės vienetai sudaro linijinę dalį, prie kurios atšakos jungiasi  $\alpha$ -(1,6)-glikozidiniais ryšiais [1].

Krakmolas yra plačiai naudojamas maisto, gėrimų, popieriaus, klijų, tekstilės, chemijos, bioplastikų ir biokuro gamyboje, tačiau dažnai iškyla sunkumų dėl linijinių makromolekulių polinkio sudaryti įtarpos kompleksus su tam tikrais junginiais, kurie yra krakmolo sudėtyje: lipidais bei riebalų rūgštimis. Tai apriboja krakmolo naudojimo sferą, sutrikdo normalius technologinius procesus bei daro neigiamą įtaką gaminamų produktų savybėms [2]. Literatūroje nurodoma [3], kad krakmole lipidai lokalizuojasi tiek krakmolo granulės viduje, tiek jos paviršiuje. Lipidų koncentracija krakmole yra santykinai nedidelė, tačiau jų buvimas ir sąveika su krakmolo granulės polisacharidais stipriai veikia vandeninių krakmolo dispersijų reologines savybes:

kleisterizaciją, retrogradaciją, brinkimo stiprumą ir krakmolo suspensijos klampą [4].

Įvairios botaninės kilmės krakmolo reologinės savybės skiriasi. Tai gali būti dėl amilozės lipidų kompleksų (ALK) susidarymo vykstant kleisterizacijai. Bulvių krakmolas beveik neturi lipidų, todėl amilozės lipidų kompleksų susidaro labai mažai, o kukurūzų ir kviečių krakmole tokių kompleksų susidaro daugiau. Taigi mokslininkai teigia, kad tai gali turėti įtakos krakmolo gelio reologinėms savybėms [5].

Kadangi krakmolo geliai turi ir klampių, ir elastinių kūnų savybių, jų analizei yra taikomas osciliacinės reologijos metodas, jis taip pat plačiai taikomas krakmolo gelio reologinėms savybėms tirti. Atliekant gelio analizę, jam suteikiama ciklinė apkrova, registruojant įtempį (*stress*) kaip atsaką į deformaciją (*strain*). Gelio klampios ir elastingos savybės vertinamos iš deformacijos ir įtempio fazių skirtumo apskaičiuotais elastiškumo moduliu ( $G'$ ), klampos moduliu ( $G''$ ), įvertinančiu energiją, kuri buvo išsklaidyta arba prarasta medžiagos deformacijos metu, ir fazių skirtumu tarp deformacijos ir įtempio – kampu delta [6].

Pastaruoju metu maisto pramonėje dažniausiai naudojamas bulvių krakmolas, kurio sudėtyje yra mažiau lipidų nei kviečių ar kukurūzų krakmolo sudėtyje [7]. Kadangi tai riboja javų krakmolo pritaikymo sritį, yra svarbu išsiaiškinti, kokios medžiagos gali pašalinti lipidus ir riebalų rūgštis iš krakmolo, taip keisdamos krakmolo gelio reologines savybes ir pagerindamos gaminamų produktų kokybę.

Literatūros duomenimis, natrio šarmo priedas pakeičia krakmolo reologines savybes: dažniausiai dėl to sumažėja krakmolo suspensijų kleisterizacijos temperatūra ir padidėja maksimali klampa vykstant kleisterizacijai [8, 9]. Tačiau naudoti natrio šarmo priedą

pramoniniu mastu galima tik klijų gamybai gofrokartono pramonėje. Maisto pramonėje, kur labiau reikėtų tokiu būdu pagerinto krakmolo, didesnio kiekio natrio šarmo naudoti negalima. Kai kurie autoriai savo darbuose natrio šarmą naudodavo krakmolo išėgimui iš miltų padidinti, taip pat svarumui pagerinti [10, 11, 12, 13]. Taip išgrynintas krakmolas dažniausiai turėjo žemesnę kleisterizacijos temperatūrą bei didesnę maksimalią klampą nei krakmolas, išgrynintas įprastais pramoniniais būdais. Tačiau toks būdas gali neigiamai paveikti krakmolo išgavimo savikainą dėl šalutinio poveikio kitiems produktams (pvz., baltymams). Tačiau krakmolui valyti natrio šarmą galima pritaikyti tada, kai jis jau atskirtas nuo baltymų, ir vėliau tokį produktą nuo natrio šarmo išplauti, kas leistų jį pritaikyti maisto pramonėje.

Šiame darbe įvairių rūšių krakmolas (bulvių, kviečių ir kukurūzų) buvo veikiamas NaOH tirpalu norint išsiaiškinti, koks yra jo poveikis skirtingos botaninės kilmės krakmolo reologijai. Taip pat, taikant DSK metodą, buvo siekiama įsitikinti, ar NaOH sumažina amilozės-lipidų (ALK) kompleksų kiekį javų krakmole.

## Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Darbe naudotas kviečių krakmolas buvo pagamintas AB „Amilina“, nustatytas sausų medžiagų kiekis 87,53 %. Bulvių krakmolas buvo gautas iš gamintojo „Aloja Starkelsen“ (Latvija), sausų medžiagų kiekis 79,86 %. Kukurūzų krakmolas buvo gautas iš „Roquette“ (Prancūzija), sausų medžiagų kiekis 88,8 %. NaOH buvo gautas iš „Aldrich“. Buvo naudojamas 0,4 % vandeninis tirpalas. Natrio šarmo koncentracija buvo parinkta eksperimentiškai: į 10 % krakmolo (bulvių, kviečių ir kukurūzų) suspensijas buvo lašinama 10 % NaOH tirpalo, registruojant klampą viskozimetru (*Brookfield RVDV DV-I Prime*). Taip buvo nustatytas šarmo kiekis, nuo kurio klampa išaugo iki 14 cP. Šis taškas laikomas amilozės išplovimo iš granuliu, t. y. kleisterizacijos, pradžia. Bulvių krakmolui rasta mažiausia iš visų rūšių krakmolo kleisterizaciją sukelianti koncentracija – 0,48 % NaOH. Tolesniems eksperimentams parinkta 0,4 % NaOH koncentracija.

### NEKRAKMOLINIŲ MEDŽIAGŲ PAŠALINIMAS NUO KRAKMOLO GRANULIŲ PAVIRŠIAUS NAUDOJANT 0,4 % NATRIO HIDROKSIDO TIRPALĄ

80 g krakmolo ir 800 ml 0,4 % NaOH tirpalo suspensija maišyta kambario temperatūroje (20 °C) 30 min *VanKel Dissolver* prietaisu (150 aps./min greičiu) ir frakcionuota *Eppendorf 5804* centrifuga 10 min (5000 aps./min greičiu). Supernatantas nupilamas, o krakmolas praplaunamas dejonizuotu vandeniu dar 3 kartus centrifuguojant jį ta pačia centrifuga tokiu pat greičiu 10 min, kad iš krakmolo būtų pašalintas NaOH likutis. Po centrifugavimo vanduo nupilamas, o krakmolas džiovinamas per naktį 40 °C temperatūroje ir panaudojamas tolesniems tyrimams. Po džiovinimo nustatytas krakmolo suspensijos pH, kuris po krakmolo plovimo ir NaOH pašalinimo yra neutralus (pH = 7).

### AMILOZĖS LIPIDŲ KOMPLEKSŲ ANALIZĖ TAIKANT DIFERENCINĖS SKENUOJAMOSIOS KALORIMETRIJOS (DSK) METODĄ

Buvo paruošta 30 % krakmolo suspensija (pH 7,3) maišant krakmolą su vandeniu magnetine maišykle 500 aps./min greičiu 10 min ir 12 µl mėginio įdedama į DSK aparato hermetinį tiglį. Analizė atliekama azoto dujų aplinkoje naudojant *TA instruments DSC Q100* prietaisą. Visas mėginio analizės procesas suskirstytas į kelias stadijas:

1. Bandinio temperatūra keliami 5 °C/min greičiu nuo kambario temperatūros iki 120 °C.
2. Aušinama iki 50 °C.
3. Vėl pakeliama temperatūra 5 °C/min greičiu iki 120 °C.

Gauti duomenys apdorojami naudojant *TA Universal Analysis* programą, kuria iš smailių plotų suskaičiuojamos virsmo entalpijos pokyčio vertės.

### KRAKMOLO GELIO REOLOGINIŲ SAVYBIŲ ANALIZĖ

Krakmolo gelio reologinės savybės buvo tiriamos naudojant *TA instruments Advanced reometer AR2000* prietaisą. Buvo paruošta 10 % krakmolo suspensija, kurios analizė buvo suskirstyta į kelis etapus:

1. Mėginys maišomas 25 °C temperatūroje 30 s. Reometro rotoriaus kampinis greitis 30 rad/s.
2. Laukiama visiško temperatūros nusistovėjimo iki 25 °C 10 s.
3. Temperatūra keliami 6 °C/min greičiu iki 90 °C, rotoriaus kampinis greitis 15,71 rad/s.
4. Mėginys laikomas 20 min 90 °C, rotoriaus kampinis greitis 15,71 rad/s.
5. 10 min aušinama iki 25 °C išlaikant pastovią 0,07 % deformacijos amplitudę ir rotoriaus kampinį greitį 4 rad/s.
6. Mėginys išlaikomas 1 val. 25 °C temperatūroje esant pastoviai 0,07 % deformacijos amplitudei ir rotoriaus kampiniam greičiui 4 rad/s.
7. Per 95 min deformacijos amplitudė linijiškai didinama iki 80 %.

Pasibaigus mėginio analizės laikui, yra nustatomas krakmolo gelio sausų medžiagų kiekis prietaisu *Metler Toledo HR73 Halogen Moisture analyzer*.

Duomenys buvo analizuojami naudojant *TA Data Analysis* programą. Gauti gelio reologiniai parametrai, aprašantys sistemos klampumą ir elastiškumą: elastiškumo modulis ( $G'$ ), klampos modulis ( $G''$ ) ir kampas delta ( $\delta$ ). Šie parametrai buvo skaičiuojami prietaiso programinės įrangos, naudojant gamintojo įvestas konstantas.

## Rezultatai ir jų aptarimas

### AMILOZĖS LIPIDŲ KOMPLEKSŲ KIEKIO ĮVERTINIMAS TAIKANT DSK METODĄ

Kaip žinoma iš literatūros šaltinių [14], susidarant ALK išsiskiria energija, suyrant ALK sunaudojamas tam tikras energijos kiekis. Taikant šį metodą, buvo lyginama, ar pakito energijos kiekis susidarius amilozės lipidų

kompleksams po krakmolo plovimo natrio šarmo tirpalu. Aušinant krakmolo bandinį, susidaro kompleksai su lipidais, šildant krakmolo bandinį, vyksta jų suirimo procesas. Tai parodo krakmolo suspensijos termogramoje gautos egzoterminės ir endoterminės smailės. Endoterminių smailių plotas parodo, kiek energijos sunaudojama yrant ALK, egzoterminių smailių plotas parodo, kiek energijos išsiskiria susidarius ALK, taip įvertinamas kompleksų kiekis. Atliekant tyrimus, buvo pastebėti trys pagrindiniai virsmai:

1. Krakmolo kleisterizacija (I kaitinimo stadija). Endoterminė smailė yra ties 57–80 °C.
2. Amilozės lipidų kompleksų susidarymas (aušinimo stadija). Egzoterminė smailė atsiranda ties 70–90 °C.
3. Amilozės lipidų kompleksų suirimas (II kaitinimo stadija). Endoterminė smailė pastebėta ties 90–105 °C.

Atliekant tyrimus, buvo lyginamos krakmolo entalpijos pokyčio reikšmės prieš plovimą natrio hidroksidu ir po jo. Duomenys pateikti 1 lentelėje.

Taigi, vykstant krakmolo kleisterizacijai po plovimo šarmu, gaunamos didesnės kviečių ir kukurūzų krakmolo entalpijos pokyčio reikšmės didėja. Tai galima paaiškinti tuo, kad po plovimo natrio hidroksido vandeniniu tirpalu iš krakmolo greičiausiai pašalinama dalis lipidų, kurie trukdo granulėms brinkti neribotai. Kuo didesnė dalis

granulių išbrinksta neribotai, tuo didesnė kleisterizacijos entalpija, nes energija yra sunaudojama visiškam granulių suardymui. Bulvių krakmole tokio kleisterizacijos entalpijų pokyčio nepastebėta, nes šio krakmolo sudėtyje yra mažai lipidų, kurie darytų įtaką granulių brinkimo procesui. Po krakmolo veikimo natrio hidroksido tirpalu entalpijos mažėja. Tikriausiai dėl to, kad plaunant pašalinamos kitokios medžiagos, kurios galėtų daryti įtaką kleisterizacijos procesui, arba nuo sąveikos su šarmu dalis granulės patiria dalinę kleisterizaciją.

Buvo pastebėta, kad nekrakmolinių medžiagų pašalinimas naudojant natrio hidroksido tirpalą turėjo įtakos kviečių ir kukurūzų krakmolo aušinimo stadijai (1 lent.). Lyginant entalpijų pokyčių reikšmes, galima teigti, kad amilozės lipidų kompleksų susidarymo metu su kviečių krakmolu po plovimo NaOH tirpalu išsiskiria net 32,7 % mažesnis šilumos kiekis, nei su krakmolu prieš plovimą. Žinoma, kad kukurūzų krakmole yra mažesnis kiekis lipidų [4], todėl ALK susidarymo entalpijos yra mažesnės. Šios rūšies krakmolui galima pastebėti tokią pačią tendenciją kaip ir kviečių krakmolui, t. y. natrio šarmo tirpalas sumažina auštant išskiriantį šilumos kiekį – egzoterminės smailės plotas sumažėja net 71,9 %. Bulvių krakmolui aušinimo ir antro kaitinimo stadijos metu nebuvo nustatyta nei endoterminių, nei egzoterminių virsmų. Manoma, kad bulvių krakmole amilozės lipidų kompleksų susidaro labai nedidelis kiekis, kurio taikant šį metodą neįmanoma nustatyti.

**1 lentelė.** Kviečių, kukurūzų ir bulvių krakmolo kleisterizacijos ir ALK susidarymo bei suirimo entalpijų verčių palyginimas

Krakmolas		Kleisterizacijos $\Delta H$ , J/g	Kleisterizacijos entalpijos pokyčio skirtumas*, %	ALK susidarymo $\Delta H$ , J/g	ALK susidarymo entalpijos pokyčio skirtumas*, %	ALK suirimo $\Delta H$ , J/g	ALK suirimo entalpijos pokyčio skirtumas*, %
Kviečių	prieš plovimą	8,94	–	1,7	–	1,1	–
	po plovimo NaOH	9,61	7,5	1,1	32,7	1,1	0,0
Kukurūzų	prieš plovimą	13,5	–	1,2	–	0,5	–
	po plovimo NaOH	13,6	0,8	0,3	71,9	0,2	50
Bulvių	prieš plovimą	18,1	–	–	–	–	–
	po plovimo NaOH	16,8	-7,7	–	–	–	–

\* Lyginamos krakmolo suspensijos (kleisteriai) po apdoravimo su šarmu ir prieš jį

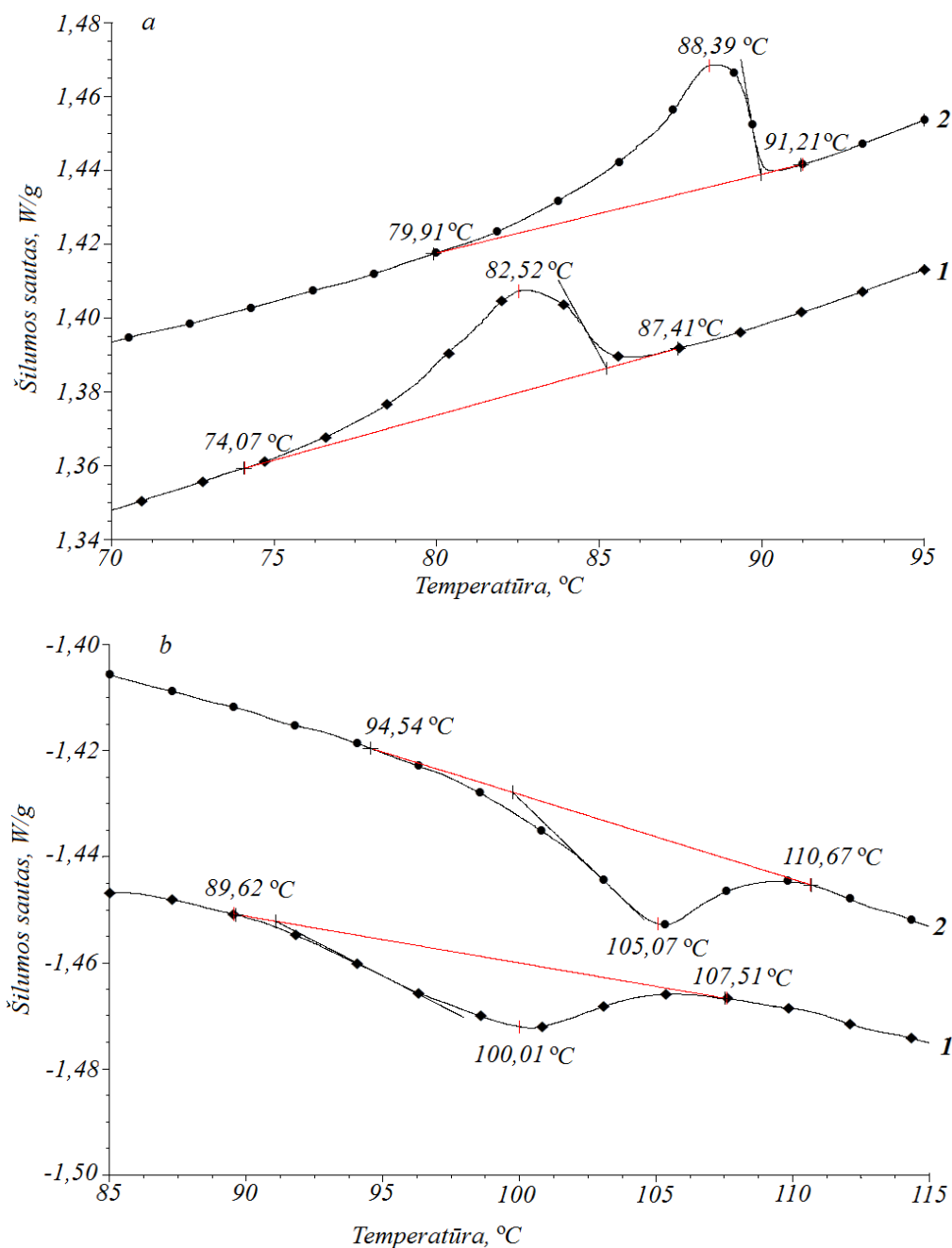
Antro kaitinimo metu, šildant analizuojamus bandinius, amilozės-lipidų kompleksai suyra ir tam sunaudojama energija. Iš 1 lentelės matyti, kad energijos pokytis suyrant ALK yra mažesnis nei susidarant. Matyt, šildant antrą kartą, dalis susidariusių kompleksų nebesuyra.

Buvo pastebėta, kad kviečių krakmolo po plovimo natrio šarmu aušinimo metu egzoterminė smailė atsiranda žemesnėje temperatūroje (75–87 °C). Visų neplauto krakmolo bandinių egzoterminės smailės stebimos toje pačioje temperatūroje (80–90 °C). Yra žinoma, kad amilozės ligandų kompleksų susidarymo smailė gali

pasislinkti atsižvelgiant į tai, su koku ligandu buvo sudarytas kompleksas [15, 16]. Matyt, krakmolo plovimo metu vyksta lipidų, esančių krakmolo sudėtyje, šarminė hidrolizė, po kurios krakmole lieka riebalų rūgščių. Riebalų rūgštys sudaro kompleksus su linijine amilozės makromolekule žemesnėje temperatūroje. Tikriausiai egzoterminė smailė pasislenska dėl šio reiškinio. Tokia pati situacija stebima ir antro kaitinimo metu. Kaip matyti 1 pav., endoterminė smailė (ALK suirimo smailė) atsiranda žemesnėje temperatūroje taip pat kaip ir egzoterminė ir tikriausiai dėl tos pačios priežasties.

Kadangi kukurūzų krakmole nekrakmolinės kilmės medžiagų kiekis yra mažesnis, tokio NaOH poveikio kaip kviečių krakmole pastebėti nepavyko. Iš šio krakmolo

NaOH pašalina didesnę lipidų dalį. Tai rodo ir 1 lentelės duomenys.



**1 pav.** Kviečių krakmolo suspensijos termogramos: *a* – aušinimo stadijos egzoterminės smailės; *b* – antro kaitinimo stadijos endoterminės smailės; *1* – kviečių krakmolo suspensija po plovimo 0,4 % NaOH tirpalu; *2* – kviečių krakmolo suspensija prieš plovimą

**KRAKMOLO GELIO REOLOGINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS.** Šildant krakmolo suspensiją, krakmolo granulės pradžioje brinksta ribotai, tačiau didėjant temperatūrai šitas brinkimas virsta neribotu – vyksta krakmolo kleisterizacija. Vėstant krakmolo kleisteriui, vyksta fizikinis virsmas iš klampiatakės į elastišką būseną [17]. Yra žinoma, kad naudojant dinaminę reometrą galima įvertinti šio gelio savybes ir nustatyti jo

elastiškumo modulį ( $G'$ ), klampos modulį ( $G''$ ) bei šių modulių santykį – kampą delta (fazių skirtumą tarp deformacijos ir įtempio). Taikant šį metodą, siekta nustatyti krakmolo gelio savybių priklausomybę nuo nekrakmolinių medžiagų kiekio krakmolo sudėtyje ir palyginti skirtingos botaninės kilmės krakmolo reologines savybes.

Visas tyrimas suskirstytas į keturias stadijas:

1. Krakmolo suspensijos kaitinimas ir krakmolo kleisterizacija.
2. Krakmolo kleisterio išlaikymas 90 °C temperatūroje.
3. Kleisterio aušinimas iki 25 °C.
4. Susidariusio gelio išlaikymas suteikiant jam vis didėjančios amplitudės deformaciją.

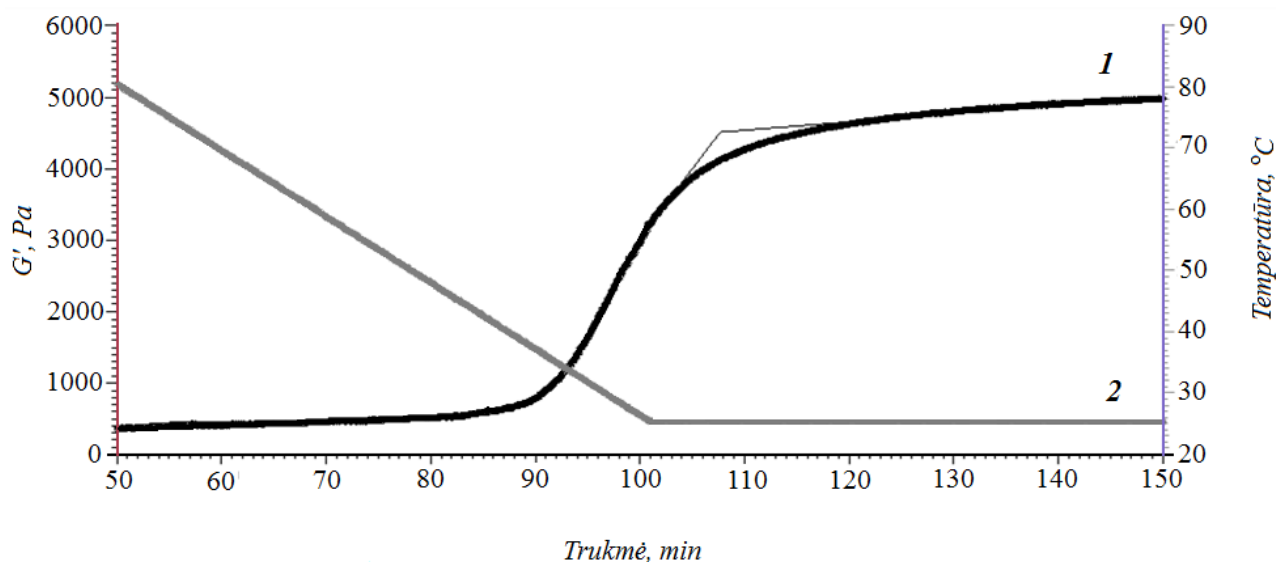
Krakmolo suspensijos kaitinimo pradžioje buvo matuojamas krakmolo dispersijos klampos pokytis. Buvo skaičiuojamas maksimalios klampos ir kleisterizacijos pabaigos taško klampos verčių santykis. 2 lentelėje galima matyti, kad šis santykis po krakmolo veikimo natrio hidroksidu didėja. Todėl galima teigti, kad po nekrakmolinių medžiagų pašalinimo daugiau granuliu brinksta neribotai ir suyra, dėl to kleisterio klampa tampa mažesnė.

**2 lentelė.** Kviečių, kukurūzų ir bulvių krakmolo kleisterių klampos pokytis po plovimo 0,4 % NaOH tirpalu

Krakmolas		Kleisterizacijos maksimali klampa, Pa·s	Kleisterizacijos pabaigos taško klampa, Pa·s	Kleisterizacijos maksimalios ir pabaigos taško klampų santykis
Kviečių	Prieš plovimą	3,2	2,8	1,2
	Po plovimo NaOH	3,5	2,1	1,7
Kukurūzų	Prieš plovimą	3,9	2,5	1,6
	Po plovimo NaOH	4,2	1,6	2,7
Bulvių	Prieš plovimą	14,7	3,2	4,6
	Po plovimo NaOH	13,6	2,7	5,1

Po kleisterizacijos krakmolo tirpalas aušinamas ir išlaikomas pastovioje temperatūroje nemišant, bet suteikiant ciklinę deformaciją, mažesnę už kritinę. Išlaikant matuojamas gelio atsakas į deformaciją ir fazių

skirtumas tarp deformacijos ir atsako – kampas delta. Elastiškumo, klampos moduliai ir kampas delta nustatomi tam tikrame elastiškumo modulio kreivės lūžio taške, kuriame susidaro stabili gelio struktūra (2 pav.).



**2 pav.** Krakmolo gelio elastiškumo modulio pokytis keičiantis temperatūrai: 1 – elastiškumo modulio pokytis; 2 – temperatūros pokytis

Reologinių tyrimų duomenys pateikti 3 lentelėje. Iš jų matyti, kad kviečių krakmolo  $G'$  vertės yra didžiausios, todėl galima teigti, kad jo gelis yra standesnis nei kukurūzų ir bulvių krakmolo geliai, ir jo pasipriešinimas deformacijai didžiausias. Kukurūzų krakmolo gelis yra mažiau standus negu kviečių, nes jo  $G'$  reikšmės yra mažesnės. Bulvių krakmolo gelis turi labiau klampaus

skysčio nei kietojo kūno savybių ir yra santykinai labai tąsus, nes jo  $G'$  vertės yra mažiausios, o kampas delta didžiausias lyginant su kviečių ir kukurūzų krakmolu. Tokie modulių skirtumai, literatūros duomenimis, atsiranda dėl amilozės lipidų kompleksų kiekio krakmole [14]. Jeigu lipidų kiekis krakmole yra didelis, susidaro

daugiau amilozės lipidų kompleksų, dėl to gelis tampa standesnis.

Galima pastebėti, kad po krakmolo plovimo NaOH tirpalu visų krakmolo rūšių  $G'$  ir  $G''$  reikšmės sumažėja (3 lent.), t. y. gelio standumas sumažėja: po veikimo

NaOH tirpalu kviečių krakmolo gelio  $G'$  sumažėjo nuo 5143 iki 3057 Pa. Padidėjus kampo delta reikšmei, taip pat sumažėja gelio standumas. Kukurūzų krakmolo savybės po plovimo irgi pasikeitė, t. y.  $G'$  smarkiai sumažėjo (nuo 2209 iki 1212 Pa).

**3 lentelė.** Kviečių, kukurūzų ir bulvių krakmolo gelių reologinių tyrimų duomenys prieš plovimą 0,4 % NaOH tirpalu ir po jo

Kraakmolai		$G'$ , Pa	$G''$ , Pa	Kampas delta, laipsniai
Kviečių	Prieš plovimą	5143	168	2,2
	Po plovimo NaOH	3057	126	3,0
Kukurūzų	Prieš plovimą	2209	76	2,0
	Po plovimo NaOH	1212	46	2,2
Bulvių	Prieš plovimą	138	45	17,2
	Po plovimo NaOH	105	33	18,5

Kaip buvo minėta anksčiau, bulvių krakmole yra labai mažai lipidų. Tyrimai rodo, kad  $G'$  vertės po krakmolo plovimo NaOH tirpalu pasikeitė labai nedaug, visgi taip pat šiek tiek sumažėjo.

Taip pat yra nustatyta, kad pašalinus iš krakmolo dalį nekrakmolinių junginių, padidėja kampo delta reikšmė. Literatūros šaltiniuose [18] yra teigiama, kad kampas delta atspindi gelio klampias ir elastines savybes: kuo gelis artimesnis kietam kūnui, tuo kampas delta mažesnis, o kuo labiau gelio savybės primena klampų tirpalą, tuo kampas delta didesnis. Taigi, remiantis tyrimų rezultatais, galima teigti, kad visų rūšių krakmolo gelis krakmolą paveikus NaOH tampa skystesnis.

Remiantis DSK ir reologinių tyrimų duomenimis, galima teigti, kad po plovimo šarmu mažėja ir amilozės lipidų kompleksų suirimo ir susidarymo entalpijos pokytis (1 lent.), keičiasi gelio reologinės savybės. Taip vyksta dėl lipidų pašalinimo. Kaip buvo minėta anksčiau, šarminėje aplinkoje krakmolo granulės labiau išbrinksta ir gali vykti lipidų hidrolizė, dėl to lipidai ir laisvosios riebalų rūgštys gali būti pašalintos ne tik nuo granulės paviršiaus, bet ir iš gilesnių sluoksnių. Todėl nekrakmolinių medžiagų pašalinimas šiuo tirpalu gali smarkiai pakeisti krakmolo gelio reologines savybes.

## Išvados

- Po apdoravimo natrio šarmu pasikeičia ALK susidarymo ir suirimo temperatūros, kas rodo apie ligando pakeitimą komplekse. Tikriausiai apdorojant įvyksta lipidų hidrolizė ir kompleksai susidaro su riebalų rūgštimis.
- Lyginant ALK suirimo ir susidarymo entalpijos pokytį prieš apdoravimo natrio šarmu ir po jo, galima pastebėti, kad sumažėja virsmų šiluminiai efektai. Tai gali būti dėl lipidų ar jų hidrolizės produktų pašalinimo apdorojant.
- Lyginant gelio elastingumo modulius prieš krakmolo apdorojimą natrio šarmu ir po jo, galima pastebėti, kad kviečių krakmolo atveju  $G'$  sumažėja labiausiai. Tai pati tendencija, t. y. didžiausias skirtumas tarp neapdoroto ir apdoroto krakmolo,

būdingas ir kviečių krakmolo kleisterizacijos entalpijos pokyčiui. Tai gali būti siejama su didesniu krakmolo granulės brinkimu po apdoravimo natrio šarmu tirpalu, o brinkimą savo ruožtu gali riboti granulės lipidai. Tokią išvadą rodo duomenys, gauti analizuojant bulvių krakmolo (turinčio mažiausiai lipidų) gelių reologiją:  $G'$  reikšmių skirtumas tarp apdoroto ir neapdoroto krakmolo yra santykinai mažas, palyginti su kviečių ar kukurūzų krakmolu.

## Literatūra

- BeMiller J. N., Whistler R. L.** Starch: Chemistry and Technology. Third edition. 2009. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X\(200104\)53:3/4<121::AID-STAR121>3.0.CO;2-Q](http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X(200104)53:3/4<121::AID-STAR121>3.0.CO;2-Q)
- Becker A., Hill S. E., Mitchell J. R.** // Starch. 2001. Vol. 53. P. 121–130.
- Blaszczak W., Fornal J., Amarowicz R.** // J. Food Lipids. 2003. Vol. 10. P. 301–312. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4522.2003.tb00023.x>
- Singh J., Singh N., Saxena S. K.** // J. Food Eng. 2002. Vol. 52. N 1. P. 9–16. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1745-4522.2003.tb00023.x>
- Singh N., Singh J., Kaur L., Singh Sodli N., Singh Gill B.** // Food Chem. 2003. Vol. 81. P. 219–231. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(02\)00416-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(02)00416-8)
- Swinkels J. J. M.** // Starch. 1985. Vol. 37. P. 1–5. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19850370102>
- Roberts S. A., Cameron R. E.** // Carbohydr. Polym. 2002. Vol. 50. P. 133–143. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00007-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00007-3)
- Ragheb A. A., Adb El-Thalouth I., Tawfik S.** // Starch-Starke. 1995. Vol. 46. P. 338–345. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19950470904>
- Putseys J. A., Lamberts L., Declour J. A.** // J. Cereal Sci. 2010. Vol. 51. P. 238–247. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2010.01.011>
- Mistry A. H., Eckhoff S. R.** // Cereal Chem. 1992. Vol. 69. P. 296–303.
- Mistry A. H., Eckhoff S. R.** // Cereal Chem. 1992. Vol. 69. P. 202–203.
- Matsungaga N., Seib P. A.** // Cereal Chem. 1997. Vol. 74. P. 851–857. <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.6.851>

13. **Yang C. C., Lai H. M., Lii C. Y.** // Food Sci. 1984. Vol. 11. P. 158–171.
14. **Gelders G. G., Goesaert H., Delcour J.A.** // Biomacromolecules. 2005. Vol. 6. P. 2622–2629. <http://dx.doi.org/10.1021/bm0502011>
15. **Biliaderis C. G., Page C. M., Slade L., Sirett R. R.** // Carbohydr. Polym. 1985. Vol. 5. P. 367–389. [http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(85\)90044-X](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(85)90044-X)
16. **Sandhu K. S., Singh N.** // Food Chem. 2007. Vol. 101. P. 1499–1507. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.060>
17. **Helbert W., Chanzy H.** // Int. J. Biol. Macromol. 1994. Vol. 16. P. 207–213. [http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130\(94\)90052-3](http://dx.doi.org/10.1016/0141-8130(94)90052-3)
18. **Howard A. Barnes** A Handbook of Elementary Rheology. 2000.

J. Galkin, A. Galkina, J. Liesienė, E. Mažonienė

#### THE INFLUENCE OF SODIUM HYDROXIDE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF PASTES AND GELS OF POTATO, CORN AND WHEAT STARCHES

#### S u m m a r y

The subject of the study was corn, wheat and potato starch before and after treatment with sodium hydroxide solution, with the aim to evaluate whether this solution is able to remove lipids and have any effect on the rheological properties of starch pastes and gels. Applying the DSC method, it was noted that after the treatment with the sodium hydroxide solution, the enthalpy difference of the amylose–lipids complex formation/disruption was lower for wheat and corn starch (32.7 % and 71.9 %, respectively). In case of potato starch, complexes were detected neither before nor after the treatment. The study of the rheological properties showed that after the treatment of wheat and corn starch, their gels became softer, the storage modulus ( $G'$ ) decreased and the delta angle ( $\delta$ ) increased. At the same time, the potato starch gel had a relatively low  $G'$  modulus and a high delta angle even without treatment, and the treatment itself had a minor effect on its properties.