

**ПРИМЕНЕНИЕ КРАХМАЛА В ПИЩЕВОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

*ЭЛИЗАБЕТ М. ОСМАН*

---

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Крахмал играет решающую роль в определении структуры многих пищевых продуктов, очень важной как для потребителей, так и для производителей. Структура — это важнейший фактор, регулирующий вкусовые качества большей части пищевых продуктов. В различных отраслях пищевой промышленности придают разные значения термину «структура» [1, 2, 3].

**II. СВОЙСТВА КРАХМАЛА, НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
И ХРАНЕНИЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

Желаемую структуру системы, содержащие крахмал, получают в результате тех изменений, которым подвергают крахмал во время и после варки. Хотя эти изменения в целом имеют одинаковый характер, однако температура, при которой они наступают, и ее колебания зависят от вида крахмала, повреждений, которым он мог быть подвергнут при выделении, от последующей физической или химической модификации, наличия веществ в водной среде, где происходит клейстеризация. Такие факторы, как скорость нагревания и воздействие среза при перемешивании, также оказывают влияние на происходящие изменения в системе.

**1. Температура клейстеризации**

Микроскопические исследования показывают, что внешний вид зерен крахмала, размешанных в холодной воде, не претерпевает заметных изменений. Даже незначительное тепловое воздействие на суспензию производит небольшие, но явные изменения; двойное лучепреломление при этом остается, но происходит очень незначительное обратимое поглощение воды и едва заметное набухание зерен. Эти свойства отражают наличие прочных внутримолекулярных связей в кристаллических участках зерен, стойких к растворению. Однако, если связи будут разрушены механической или химической обработкой или проведением клейстеризации и сушки крахмала, то происходит набухание крахмала в холодной воде. Многие производные крах-

мала также растворимы в холодной воде, если степень замещения достаточно высока. Введение сильно ионизированных групп, таких, как двуосновные фосфатные, вызывает отталкивание между заряженными полимерными цепями и является особенно эффективным для обеспечения растворимости в холодной воде.

Если исключить применение указанных выше методов обработки, то в суспензии зерен крахмала не наблюдают каких-либо изменений до тех пор, пока температура воды не достигнет 60—70° С, когда зерна набухают, увеличивая свой размер в несколько раз. Это быстрое набухание происходит почти одновременно для каждого зерна, однако, поскольку отдельные зерна любого образца крахмала сильно отличаются по внешнему виду, наблюдается значительное различие и в температурах, при которых происходит их клейстеризация. Крупные зерна крахмала клейстеризуются первыми [4]. Температурный интервал, в котором происходит клейстеризация крахмала, является характерным показателем для разных видов крахмала (табл. 14). В связи с тем что исследователи используют различную технику изучения клейстеризации, полученные значения полностью несопоставимы.

Таблица 14

**Интервал клейстеризации различных пищевых крахмалов [5]**

Крахмал	Температура потери двойного лучепреломления, °С		
	начало	среднее значение	окончание
Кукурузный . . . . .	62	66	70
Восковидной кукурузы . . . . .	63	68	72
Высокоамилозной кукурузы (55% амилозы) . . . . .	67	80	—*
Зернового сорго . . . . .	68	73,5	78
Восковидного сорго . . . . .	67,5	70,5	74
Ячменя . . . . .	51,5	57	59,5
Риса . . . . .	68	74,5	78
Ржи . . . . .	57	61	70
Пшеницы . . . . .	59,5	62,5	64
Гороха (зеленый садовый горох с нормальным содержанием амилозы)	57	65	70
Картофеля . . . . .	58	62	66
Картофеля (подвергнутый влаготермической обработке) . . . . .	65	71	77
Тапиока . . . . .	52	59	64

\* Некоторые зерна сохраняют двойное лучепреломление до 100° С.

Присутствие растворенных веществ в водной среде, окружающей крахмал, может оказать сильное влияние на интервал температуры клейстеризации. Действие таких веществ будет детально рассмотрено ниже в этой главе.

## 2. Прозрачность клейстеров

Так как зерна крахмала набухают в воде, непрозрачная суспензия постепенно все больше пропускает свет. Семец [6] наблюдал, что внезапное изменение светопропускания происходит при определенной температуре.

Методы, основанные на этом свойстве, были использованы для идентификации и характеристики крахмалов [7, 8]. Важнейшее значение для пищевой промышленности, однако, имеет прозрачность окончательно сваренных клейстеров.

Крахмалы восковидного зерна, корнеплодов и клубневых образуют более прозрачные клейстеры, чем обычные зерновые крахмалы. На прозрачность также оказывает влияние присутствие в смеси других веществ. Например, сахар значительно увеличивает прозрачность клейстеров обычных зерновых крахмалов, таких, как кукурузный. С другой стороны, пищевые эмульгаторы, такие, как глицеринмоностеарат, делают клейстеры непрозрачными. Другие поверхностно-активные вещества, например, лаурилсульфат натрия, обладающий свойством легко образовывать комплекс с амилозой [9], существенно повышают прозрачность паст [10].

Во многих продуктах питания, содержащих крахмал, суспендированы частицы белков или других веществ, уменьшающих прозрачность клейстеров. Кроме того, прозрачность значительно способствует улучшению внешнего вида продуктов питания. Пирог с вишневой и ягодной начинкой более привлекателен, если ягоды отчетливо видны через прозрачный загущенный сок по сравнению с начинкой, в которой ягоды скрыты мутным клейстером. Восточные соусы отличаются от обычных подливок, употребляемых на Западе, более высокой прозрачностью.

## 3. Вязкость и эластичность

Основным свойством крахмала, оказывающим влияние на качество структуры пищевых продуктов, является вязкость. Среди большого числа продуктов, для которых это свойство необходимо, находятся супы-пюре, подливы, многие соусы, пудинги и начинки пирогов. Некоторые крахмальные клейстеры обладают тягучестью и липкостью, свойствами, нежелательными для пищевых продуктов, поэтому обычные крахмалы перед использованием для производства продуктов питания подвергаются обработке, чтобы исключить нежелательные свойства. Однако для

некоторых продуктов питания, таких, как восточные блюда, сохранение небольшой вязкости желательны.

Изменение вязкости при нагревании, определяемое с помощью амилографа или другим способом, является значимым показателем поведения крахмалов во время варки, однако для выявления характера поведения крахмалов в определенных продуктах необходимо проводить испытания в специальных, уточненных условиях. Скорость, с какой вязкость увеличивается после того, как зерна крахмала начнут набухать, зависит от вида крахмала, его предыдущей обработки и присутствия в окружающей водной среде других веществ. Кац [11] объясняет кривые вязкости горячих клейстеров прогрессивным набуханием и гидратацией зерен крахмала с одновременным их разрушением.

Температура, достигаемая в приборах, используемых для записи изменений вязкости, как правило, отличается от той, которую применяют при производстве продуктов питания. В амилографе, где рост температуры контролируют с помощью терморегулятора, клейстер нагревают до  $95^{\circ}\text{C}$ . В вискозиметре Корн Индастри постоянную температуру  $92^{\circ}\text{C}$  поддерживают в бане, куда погружен стакан разваривателя, что обеспечивает температуру клейстеров крахмала около  $90^{\circ}\text{C}$ ; некоторые [12, 13] используют баню при  $100^{\circ}\text{C}$ , в результате конечная температура клейстера составляет  $96\text{--}98^{\circ}\text{C}$ . Считают, что последняя температура более близка к той, которая имеет место при приготовлении пищевых продуктов. Однако нагревание крахмалсодержащих продуктов при варке протекает далеко не равномерно. В домашних условиях продукты зачастую загущают крахмалом на сковороде прямым нагревом. Смесь обычно доводят до кипения и выдерживают различное время. Но иногда используют подогреватель с рубашкой, в результате чего температура нагревания продукта никогда не достигает температуры кипения. Температура, достигаемая в котлах, обогреваемых паром, зачастую используемых в системе общественного питания для варки продуктов, загущаемых крахмалом, намного ниже точки кипения. На промышленных предприятиях, особенно в консервной промышленности, используют автоклавы, здесь температура обработки достигает  $100^{\circ}$ . Перемешивание при этих различных условиях варки также неодинаково и отличается от такового в лабораторных приборах. Наличие указанных расхождений должно быть принято в расчет при использовании научных экспериментальных данных для практических целей.

#### **4. Повышение чувствительности крахмала к действию амилаз**

Хотя амилазы могут расщеплять зерна крахмала в степени, зависящей как от источника фермента, так и типа крахмала [14], расщепление клейстеризованного крахмала протекает на-

много быстрее при температуре ниже температуры инактивации фермента.

Активность фермента зависит от скорости повышения температуры, отношения воды и фермента к крахмалу, температуры клейстеризации крахмала, термостабильности фермента и присутствия других ингредиентов, которые могут повлиять на набухание зерен крахмала или на активность ферментов.

Несомненно, что амилолиз явился объектом исследования при работе с теми пищевыми продуктами, которые сбраживают дрожжами, в которых диастатическая активность обеспечивает субстрат для брожения. Вероятно, действие амилаз может быть достаточным для влияния на свойства определенной группы других продуктов, таких, как хлебобулочные изделия, при изготовлении которых повышение температуры происходит достаточно медленно и благоприятствует действию ферментов.

### **5. Устранение вкуса «сырого зерна»**

Вкусовые характеристики крахмала важны для многих пищевых продуктов. «Крахмальный» вкус вызывают неуглеводные компоненты зерна крахмала, по-видимому, он ассоциирован с большей частью необработанных крахмалов. Однако обычные зерновые крахмалы, такие, как кукурузный, зернового сорго и пшеницы, имеют более четко выраженный и стойкий вкус, известный, как вкус «сырого зерна». Этот вкус ослабляется при варке и может быть полностью замаскирован другими вкусовыми веществами.

Время, когда привкус крахмала становится незаметным, является обычно при домашнем приготовлении критерием готовности пищевых продуктов.

Так как набухающие крахмалы не нуждаются в варке, их используют для производства пудингов быстрого приготовления, мороженого и подобных продуктов, которые должны быть свободны от крахмального или зернового привкуса. Крахмалы тапиока, картофеля и восковидных зерновых предпочтительны в данном случае из-за их вкуса. Описано производство набухающих зерновых крахмалов, которые не дают крахмального привкуса [15]. Такие связывающие агенты, как тетранатриевый пиродифосфат, вводят перед высушиванием. Эти вещества обладают способностью образовывать комплексы со следами ионов металлов, таких, как железо, медь, которые содержатся в крахмалах, поступающих в продажу, и являются катализаторами окисления присутствующих липидов. Менее выраженный крахмальный вкус клубневых и амилопектиновых крахмалов может быть результатом более низкого содержания в них липидов [16]. Утверждают также, что обработка неклеястеризованного крахмала фосфатами щелочных металлов, цитратом или тартратом также позволяет получить требуемый эффект [17]. Другой метод включает обработку спиртом или гидроокисью аммония [18]

## 6. Образование студня и ретроградация

Если крахмальный клейстер охладить, молекулы становятся менее растворимыми и проявляют тенденцию к образованию агрегатов и частичной кристаллизации. Если клейстеры очень сильно разбавлены, то образуется осадок, однако в пищевых продуктах имеет место высокая концентрация, что ведет к образованию в студне трехмерной сетки полисахаридных молекул. В кристаллические мицеллы оказываются включенными и молекулы как амилозы, так и амилопектина, они переплетаются друг с другом, объединяясь молекулярными цепочками [19, 20]. Такое выравнивание и кристаллизацию амилопектиновых молекул частично ингибирует их разветвленная структура и главным образом боковые ветви [21].

Кристаллическая область, включающая как набухшие зерна, так и водный раствор между зернами, в большой степени определяет прочность и упругость образованного студня. Часть макромолекул, которые включены в кристаллические мицеллы, лежат в аморфных областях между мицеллами и способность студня выдерживать определенное давление без разрушения в значительной степени определяется относительным количеством молекул в аморфной области [22].

Другими факторами, которые влияют на образование и свойства крахмальных студней, являются размер и морфологическая структура крахмальных зерен, степень зрелости крахмаленоса и предварительная обработка [21], концентрация клейстера, время и температура варки, перемешивание во время варки, время и температура хранения после варки и введения ингредиента [23, 24].

Некоторые исследователи сообщают [25—27], что крахмальные студни, высушенные при повышенных температурах, образуют определяемую рентгеновскими лучами кристаллическую структуру разного типа: А-тип образуется при температуре выше  $50^{\circ}\text{C}$ ; противоположный ему В-тип — при  $20^{\circ}\text{C}$ . Стерлинг [27] сообщил, что дифракционная картина студней, высушенных при  $70^{\circ}\text{C}$ , проявляется относительно слабее, чем у студней, высушенных при комнатной температуре, и подтверждает, что более низкая прочность студня при повышенной температуре сушки является результатом пониженной кристалличности.

Тиргарден [24] установил, что если температуру крахмального студня, приготовленного при  $5^{\circ}\text{C}$ , поднять до  $25^{\circ}\text{C}$ , то прочность его приближается к той, которую имеет студень, приготовленный при более высокой температуре.

Крахмалы, содержащие как амилозу, так и амилопектин, одинаково склонны к образованию студней при относительно низких концентрациях. Картофельный крахмал имеет намного меньшую тенденцию к образованию студня, что может быть предопределено содержанием в нем амилозы; прежде всего,

необычно большая длина линейных молекул в картофельном крахмале или слабая степень ветвления препятствует своей выравненностью образованию мицеллярных структур [28]. Хотя разветвленность структуры амилопектиновых крахмалов препятствует образованию студней при низких концентрациях, при высоких концентрациях крахмала восковидной кукурузы (около 30%) они образуются [28].

Когда студни крахмала выдерживают длительный период, они сжимаются и выделяют некоторое количество жидкой фазы. Такой процесс называют ретроградацией. Этот эффект значительно увеличивается, если студень заморозить и затем дать ему оттаять. Изменения в прочности студня, вызванные увеличением кристалличности молекул крахмала, могут быть значительными и привести к превращению вязкого клейстера в студень. Хотя образование студня может быть допустимым иногда в пищевых продуктах, изменения, обусловленные ретроградацией и сопровождающиеся отделением жидкости, «свертыванием» в замороженных загущенных крахмалом соусах после оттаивания, а также вызывающие черствение хлебобулочных изделий, едва ли являются приемлемыми.

Имеются сообщения о том, что ретроградированный амилопектин может быть возвращен в исходное состояние только нагреванием при 50—60°С, но ретроградация амилозы не может быть устранена даже при автоклавировании [28]. Различия могут быть отнесены на значительно большую кристаллическую область, образуемую линейными молекулами амилозы. Имеются, однако, указания, что изменения, обусловленные ретроградацией амилопектина, в пищевых системах могут быть не реверсивными, как это имеет место в простых системах крахмал—вода. Осман и Каммисфорд [29] нашли, что выделение раствора замороженными белыми соусами, приготовленными с крахмалами восковидной кукурузы или сорго, намного меньше при нагревании их до 90°С, чем до 35°С, но полностью все же не исключается.

### III. КРАХМАЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

#### 1. Природные крахмалы

Производство пищевых продуктов предъявляет разные требования к применяемым крахмалам в зависимости от соотношения вязкости, студнеобразования, прозрачности, тянучести пасты и др. Прежде выбор крахмала был ограничен либо различными природными крахмалами, либо их комбинацией. Сегодня в пищевой промышленности имеется возможность использования не только этих крахмалов, но и продуктов их химической модификации и дериватизации. Необходимо, чтобы технолог был знаком с этими разновидностями крахмалов и крахмалопродуктов, их свойствами, экономическими условиями их

использования и тем, как каждый из них проявляется в продукте.

а) **Крахмалы кукурузы и зернового сорго.** Кукурузный крахмал и крахмал зернового сорго вследствие неограниченных количеств и низкой стоимости используют во всех случаях, когда это позволяют их свойства. Они представляют основные виды крахмалов, применяемых в США при производстве пищевых продуктов. Свойства крахмала зернового сорго настолько сходны со свойствами кукурузного крахмала, что эти крахмалы оказываются во многих случаях взаимозаменяемы. Они образуют вязкие, относительно не тягучие и мутные пасты с типичным зерновым привкусом, и если их подвергают специальной обработке, пасты из этих крахмалов затвердевают в жесткий студень. Эти крахмалы широко используют для загущения соусов, подливок, пудингов, наполнителей пирогов, исключая те случаи, когда требуется повышенная прозрачность или когда образование студня после охлаждения не требуется. Они непригодны и тогда, когда продукты замораживают, так как их клейстеры имеют тенденцию к ретроградации. В производстве консервов применяют крахмалы, которые проходят специальную обработку с целью избавления от термофильных микроорганизмов, которые могут оказаться устойчивыми к нагреву в процессе консервирования [30—33].

Кукурузный крахмал находит многочисленное применение в хлебопекарной промышленности. Добавление крахмала делает муку твердой пшеницы более близкой к муке мягкой пшеницы, более пригодной для пирогов и многих типов других изделий, отличающихся большей мягкостью без увеличения содержания сахара и жира. В производстве крекеров иногда используют предварительно клейстеризованный крахмал для регулирования качества муки твердой пшеницы. Одна мука редко придает нужные прочностные свойства стаканчикам для мороженого и вафлям; кукурузный крахмал, как и крахмал тапиока, применяют для этой цели в комбинации с мукой. Ряд преимуществ обеспечивает применение специальной обработки кукурузного крахмала [34].

В дополнение необходимо отметить, что крахмалы находят разнообразное применение в хлебопечении. Во избежание образования комков их подвергают часто специальной обработке: применяют, например, измельчение с гидрофильным эфиром жирной кислоты и полиэтиленгликоля [35].

Крахмал также используют как инертный ингредиент в пекарских порошках, где он предупреждает высвобождение двуокси углерода путем абсорбции влаги и механического разделения кислотного ингредиента и бикарбоната натрия. Он регулирует концентрацию бикарбоната натрия и обеспечивает тем самым выделение двуокси углерода в заданном количестве (не менее 12%) [36]. В качестве инертного ингредиента обычно

используют пересушенный кукурузный крахмал (влажность 5%). Чтобы избежать характерной для пересушенного крахмала тенденции к развитию нежелательного вкуса во время хранения, перед сушкой его обрабатывают окислителем. Пересушенный крахмал также вводят в количестве 3% к сахарной пудре для предотвращения образования комков. Пересушенный кукурузный крахмал используется для получения конфетных отливок. В слое крахмала выдавливают определенные формы конфет, горячее сваренное желе отливают в формы и выдерживают для затвердевания и достижения необходимой влажности. Для того чтобы сухой крахмал мог хорошо формоваться, с ним смешивают небольшое количество пищевого масла.

Салатные приправы, отличные от майонезов, содержат крахмальные пасты в качестве добавок к яйцам для эмульгирования масла. Минимальное содержание масла в соответствии с федеральными постановлениями в салатных приправах составляет 30%, в майонезах — 65% [37]. Так как вязкость крахмальных клейстеров соответствует эмульгирующему действию, применяемые крахмалы должны быть устойчивы к уксусной кислоте и не только сохранять требуемую густоту, но также обеспечивать защиту эмульсии от разрушения. Зачастую смеси крахмалов, таких, как кукурузного и тапиоки используют для обеспечения заданной текстуры и стабильности, хотя модифицированные крахмалы также находят применение при производстве салатных приправ.

**б) Крахмалы восковидных кукурузы и сорго.** Амилопектиновые крахмалы обладают определенными свойствами, позволяющими рекомендовать их для пищевого применения. Наиболее примечательными особенностями их являются прозрачность паст, высокая водосвязующая способность и устойчивость паст к студнеобразованию и ретроградации. Однако тянучесть и клейкость паст немодифицированных амилопектиновых крахмалов делает их неудовлетворительными во многих продуктах, например, салатных приправах, в которых их смешивают с другими крахмалами. Метод приготовления таблеток [38] с использованием крахмала восковидной кукурузы взамен крахмала тапиоки был разработан в период второй мировой войны. Возобновление ввоза в США тапиоки исключило необходимость в указанной замене, однако модифицированные амилопектиновые крахмалы и их производные занимают в настоящее время важное место в пищевой промышленности.

**в) Рисовый крахмал.** Многие характеристики разновидностей рисового крахмала установлены на рисовой муке, из которой экстрагированы липиды. Хотя имеются отличия в рисовых крахмалах, особенно в содержании амилозы [39], является необычным то, что все выявленные различия соответствуют таковым для разных видов риса. Все рисовые крахмалы имеют характерные мелкие зерна, что, вероятно, оказывает влияние

на свойства клейстеров этих крахмалов, но свойства, выявленные для отдельных образцов рисового крахмала, не могут быть типичными для всех разновидностей. Мягкий, мутный студень, образуемый рисовым крахмалом, очевидно, не представляет определенных преимуществ при использовании в пищевой промышленности, и большей частью рисовый крахмал применяют в виде целых зерен. Некоторое количество рисового крахмала используют в пивоваренной промышленности. Результаты детального изучения рисового крахмала изложены в главе IIIа.

**г) Восковидный рис и мука восковидного риса.** Мука восковидного риса способствует стабилизации к действию замораживания-оттаивания белых соусов и пудингов, далеко превосходя в этих продуктах любые другие загущающие вещества [29, 40—42], не уступая некоторым модифицированным крахмалам и производным крахмала. Улучшенная стабильность к замораживанию-оттаиванию определяется крахмальным компонентом муки восковидного риса [40]. Однако стабильность к замораживанию-оттаиванию соусов, приготовленных с очищенным крахмалом восковидного риса, намного меньше, чем соусов, для загущения которых использована мука этого риса, хотя она выше, чем при использовании других испытанных крахмалов [29, 40]. Можно сделать вывод, что некрахмальные ингредиенты муки частично способствуют повышению стабильности к замораживанию — оттаиванию.

Жорден [23] установила, что мука восковидной кукурузы также обеспечивает соусы, которые при хранении в течение 12 месяцев в замороженном состоянии не расслаиваются. Она основывала свое мнение скорее на упрощенных методах контроля, чем на использовании объективных приборов. Она сообщила также, что белые соусы, загущенные пшеничной мукой, хотя и обнаруживают синергизм при оттаивании, однако они восстанавливают структуру свежего соуса при нагревании. Поздние наблюдения других исследователей [29, 40], использовавших несколько другие методы приготовления и оценки соусов, дали результаты, которые расходятся с этими данными. Установлено объективно, что вкус муки восковидного риса в белых соусах обладает некоторой индивидуальностью [29, 44]. Хотя этот вкус, как отмечают, появляется только при повышенных температурах [44]. Муку восковидного риса также применяют для устранения нежелательных воздействий на вкус при использовании пасты гваяковой камеди и авокадо в таких количествах, которые обеспечивают уменьшение отделения воды при оттаивании продукта [45], но, когда муку применяют в сочетании с альгинатом натрия, количество ее должно быть таким, чтобы не вызвать отрицательного действия.

**д) Пшеничный крахмал.** При одинаковых концентрациях клейстеры, приготовленные из пшеничного крахмала, имеют более низкую вязкость и проявляют повышенную тенденцию к

образованию мягких гелей, по сравнению с крахмалом кукурузы и сорго. Пшеничный крахмал находит применение в хлебопекарной промышленности не только для придания нужных свойств муке твердой пшеницы при производстве пирогов, но и для улучшения качества пирогов, выпекаемых из мягкой муки. Дюбуа [46] сообщил, что замена 30% мягкой муки пшеничным крахмалом для бисквитного полуфабриката дает значительное улучшение объема, структуры, зернистости и вкусовых свойств. Им также сообщено о более длительном сохранении в этом случае свежести. Также установлено, что пшеничный и кукурузный крахмалы дают сходные результаты при замене до 20% пшеничной муки, но только первый из них проявляет способность улучшать муку при увеличении замены до 30%, эти свойства относят за счет пониженной способности пшеничного крахмала образовывать студень. Замена пшеничным крахмалом 30% муки для кондитерских изделий обеспечивает повышение мягкости изделий, что позволяет уменьшить расход шортенинга на 17—20% [47]. Неклейстеризованный пшеничный крахмал повышает раскатку печенья, если применяют замену 30% муки, тогда как раскатываемость уменьшается, если применяют предварительно клейстеризованный крахмал [48]. При замене муки в рецептуре печенья неклеястеризованным или набухающим крахмалом производят изменения в соотношении сахара, шортенинга или других ингредиентов, что может влиять на раскатку без изменения размера и формы печенья. Эти особенности очень важны для производителя печенья, который должен вырабатывать печенье одинакового диаметра и толщины, чтобы обеспечить стандартную упаковку продукта.

Модифицированный, жидкокипящий пшеничный крахмал, как сообщают, удачно используют в салатных приправах, супах и детских заварных кремах [49].

См. также гл. II.

**е) Картофельный крахмал.** Большое количество картофельного крахмала используют в производстве продуктов питания в тех странах, где он является основным. Определенная тянучесть и прозрачность клейстеров, характерные для картофельного крахмала, могут быть обнаружены как показатели качества многих пищевых продуктов. Как пример типичного продукта можно привести датский десертный пудинг. Картофельный крахмал, как сообщают, находит применение в приготовлении специальных пекарских изделий, супов, подлив, пудингов быстрого приготовления [50]. Описан растворимый в холодной воде, окисленный картофельный крахмал, пригодный для быстрого приготовления пудингов [51]. Интересное применение картофельного крахмала предложено японскими изобретателями с целью повышения прочности студня рыбного желе, камабоко [52, 53]. Датский патент [54] описывает метод производства из картофельного крахмала продукта, по свойствам напоминаю-

щего тапиока, для использования в пищевой промышленности.

См. также гл. IV.

**ж) Крахмал тапиока.** Крахмал тапиока имеет мягкий вкус и прозрачность клейстеров, типичную для клубневых крахмалов. Эти свойства желательны для многих применений в производстве продуктов питания. Но присущая их клейстерам тянучесть и клейкость являются нежелательными. В пищевой промышленности тапиоку используют в виде химически модифицированных продуктов или в форме частично клейстеризованных комков. Последние приготавливают путем размазывания влажного крахмала на стальных жаровнях, где при перемешивании крахмал нагревают до частичной клейстеризации зерен и их агломерации в неравномерные по размеру «жемчужины», которые после охлаждения становятся твердыми и просвечивающимися.

При использовании такого крахмала или набухающей его разновидности («инстант» тапиока) следят за тем, чтобы при перемешивании до минимума уменьшить разрушение шариков, приводящее к получению волокнистых клейстеров. Эти виды крахмала тапиока обработаны для производства менее волокнистых клейстеров, чем это имеет место у порошкообразного крахмала, и необходимы для начинок, особенно фруктовых. Жемчужный крахмал тапиока долгое время применяли для загущения кремовых и фруктовых пудингов.

Крахмал тапиока, модифицированный химическими методами, находят аналогичное применение; используют его также для детского питания. Крахмал тапиока часто применяют при изготовлении крахмальных смесей для салатных приправ и для изменения свойств муки, используемой в производстве мороженого [55].

**з) Крахмал арроурт.** Вырабатываемый в ограниченных количествах крахмал арроурт используют главным образом в некоторых пищевых продуктах для детей и больных. Много лет тому назад существовал взгляд, что этот крахмал особенно легко усваивается, однако, имеется очень мало данных, подтверждающих эту теорию. Наиболее распространенным продуктом, содержащим крахмал арроурт, является так называемый арроурутовый бисквит, в котором количество пшеничной муки в восемь раз превышает крахмал арроурт [55]. Хотя полезность и хорошая усвояемость бисквитов бесспорны, однако вклад муки арроурт в эти свойства является, скорее всего, незначительным.

**и) Крахмал саго.** Высокая прочность студней, приготовленных с применением высокотекучего крахмала саго, обусловило его использование в производстве кондитерских изделий [56], хотя студни, подобные таковым, приготовленным с применением кукурузного крахмала, теряют свою прозрачность при выстаивании [55].

## 2. Модифицированные крахмалы и производные крахмалов

а) **Крахмалы, модифицированные кислотой.** Жидкокипящие крахмалы, приготовленные нагреванием суспензии крахмала при температуре ниже точки клейстеризации в присутствии незначительного количества кислоты, находятся среди наиболее старых модификаций крахмалов. Кукурузный крахмал с текучестью 60 является стандартным продуктом производства кондитерских жележных изделий [56]. Вязкость горячих паст, приготовленных с этим типом крахмала, намного ниже, чем паст немодифицированного крахмала кукурузного при одинаковой концентрации, следовательно, горячие пасты можно легко отливать в формы. С другой стороны, прочность готового студня повышается. Высокая прочность студня может быть результатом кислотного гидролиза амилопектина с накоплением амилозы, обладающей высокой студнеобразующей способностью. Кислотная обработка также повышает прозрачность паст. Формы для отливки готовят, применяя, как это описано ранее, крахмалы для формовки. См. также гл. VII.

Модифицированный кислотный пшеничный крахмал рекомендован для частичной замены муки в производстве пирогов [57]. Сообщают, что этот вид крахмала обладает большей смягчающей способностью по сравнению с равным количеством немодифицированного крахмала.

б) **Окисленные крахмалы.** Хотя обычно под жидкокипящими крахмалами подразумевают те, которые слабо обработаны кислотой, мягкое окисление дает другие крахмалы с ослабленными зернами, горячие клейстеры которых имеют также значительно уменьшенную вязкость. Производство этих крахмалов осуществляют методом, сходным с кислотной модификацией, за исключением того, что вместо кислоты применяют щелочной гипохлорит. Эта обработка, подобно кислотной, повышает прозрачность паст, но уменьшает прочность готового студня в значительно больших размерах. Эти крахмалы поэтому интересны только для производителей конфет, которые хотят получить очень мягкие жележные изделия высокой прозрачности. Керр [58] показал, что для приготовления окисленного крахмала может быть использована перекись кальция, студень этого крахмала отличается как повышенной прочностью, так и прозрачностью.

в) **Поперечносвязанные крахмалы.** Набухание и окончательный разрыв зерен крахмала во время варки могут быть контролируемы при введении достаточного количества поперечных связей между молекулами крахмала. Этот тип дериватизации широко распространен для изменения свойств клубневых и особенно амилопектиновых зерновых крахмалов. Когда водные суспензии немодифицированных клубневых или амилопектиновых крахмалов достигают температуры клейстеризации,

зерна их быстро набухают, образуя вязкие пасты высокой тягучести, которые становятся жидкими после дальнейшей варки из-за разрушения хрупких, сильно набухших зерен. Исключительная тягучесть паст, их высокая клейкость нежелательны для многих пищевых продуктов, несмотря на то что эти свойства сочетаются с высокими прозрачностью, водосвязывающей способностью и стойкостью к ретроградации — очень желательными характеристиками. Контролируемое набухание зерен, обеспечиваемое введением поперечных связей, уменьшает тягучесть без ухудшения желаемых качеств этих крахмалов. Устойчивость крахмала к кислотному гидролизу возрастает, а стабильность к действию замораживания-оттаивания изменяется незначительно.

Поперечносвязанные крахмалы для пищевого применения готовят реакцией неклеистеризованного крахмала с эпихлоргидрином [59], хлорокисью фосфора [60, 61], водорастворимыми метафосфатами [62] или акролеином [62a]. Хлорангидрид циануровой кислоты и смесь адипиновой и лимонной кислот с ангидридом уксусной кислоты [64] также предлагают для приготовления поперечносвязанных крахмалов.

Поперечносвязанные амилопектиновые или клубневые крахмалы исключительно удобны в таких продуктах, как начинки фруктовых пирогов, прозрачность которых особенно ценится. Их также широко используют в производстве консервированных начинок пирогов, так как они обеспечивают стабильность и прозрачность загущаемых продуктов. Устойчивость к кислотному гидролизу делает эти крахмалопродукты удобными в салатных приправах. Они образуют основу жидкой панировки для покрытия обжариваемых в жире изделий [65].

Хотя поперечносвязанные крахмалы восковидной кукурузы проявляют повышенную стабильность к замораживанию-оттаиванию белых соусов по сравнению с неизменным амилопектиновым крахмалом, улучшение слишком мало, чтобы сделать их пригодными для использования в большинстве замороженных загущенных крахмалом продуктов [29]. При низкой степени дериватизации большая часть молекул крахмала остается неизменной, но имеет место ингибирование набухания зерен до степени, необходимой для пищевых крахмалов, а тенденция к ретроградации снижается лишь незначительно. Введение ацетильных или пропионильных групп в комбинации с поперечным связыванием приводит к предупреждению ретроградации и обеспечивает получение крахмала значительно повышенной стабильности к замораживанию и оттаиванию [66].

**г) Крахмалофосфаты.** Внутримолекулярная ассоциация, которая вызывает ретроградацию, может быть уменьшена замещением некоторых гидроксильных групп ацетильными или пропионильными группами или путем введения ионизированных групп, которые вызывают отталкивание молекул друг от дру-

га. Сообщение о последнем эффекте было сделано на примере повышенной стабильности замороженных белых соусов, загущенных карбоксиметил — крахмалом [40]. Введение более сильных кислотных групп может проявиться в увеличении стабильности; недавно разработанные крахмалофосфаты, в которых по крайней мере часть фосфатных групп является моноэфирными и, следовательно, не включена в поперечные связи, обладают высокой устойчивостью к ретроградации во время замораживания и оттаивания. Их полиэлектролитный характер проявляется также в повышенной прозрачности, высокой водосвязующей способности и предупреждении образования студня. Вязкость и тянучесть клейстеров, диспергируемость в холодной воде зависят от степени замещения, количества поперечных связей и степени расщепления, которая имеет место при производстве продукта.

Различные фосфаты щелочных металлов используют для производства крахмалофосфатов. Один из разработанных методов с применением ортофосфата щелочного металла обеспечивает получение диспергируемого в холодной воде продукта, содержащего обычно около 1% фосфата, преимущественно в виде моноэфирных ортофосфатных групп [67, 68]. Растворы этих продуктов могут быть обработаны смесями спирта с водой, что уменьшает цветность, содержание неорганических фосфатов и крахмальных фракций пониженной вязкости, следовательно, приводит к увеличению вязкости [69, 70]. Сообщают, что такой крахмалофосфат обладает исключительно высокой стабильностью к замораживанию и оттаиванию как в водных пастах [71], так и в составах белых соусов [72]. Предложено использовать его в качестве заменителя растительных камедей, а также других типов крахмала.

В других методах приготовления крахмалофосфатов используют мета-, полимета- пиро- или триполифосфаты или их смеси [73]. Путем подбора реагентов и pH реакционной смеси могут быть получены монокрахмалофосфаты и поперечносвязанные дикрахмалофосфаты как одновременно, так последовательно почти в любом желаемом соотношении. При производстве этим методом крахмалов для пищевого применения обычно используют крахмалы восковидного зернового сырья, так что их натуральные прозрачность и водосвязующая способность возрастают в результате действия введенных фосфатных групп. Незначительное поперечное связывание противодействует тянучести и клейкости, которые характерны для этого типа крахмала, а также повышает стабильность к высокой температуре, действию среза и кислоты. Таким образом, продукт имеет все необходимые характеристики поперечносвязанного амилопектинового крахмала, объединенные со свойствами фосфатов этих крахмалов, включая превосходную стойкость к замораживанию и оттаиванию. Поэтому он пригоден для применения в:

производстве многих типов пищевых изделий, особенно замораживаемых загущенных крахмалом продуктов питания, что позволяет решить многие проблемы пищевой промышленности.

д) **Предварительно клейстеризованные крахмалы.** Применение предварительно клейстеризованных крахмалов росло так быстро, что их относительно недавние направления развития были забыты. Процесс предварительной клейстеризации с последующей сушкой обычно на горячих вальцах был применен для многих разновидностей натуральных, модифицированных и дериватизированных крахмалов. Продукты имеют общее свойство образовывать дисперсии в холодной воде, но эти дисперсии только отражают свойства исходных крахмалов. Дисперсии не полностью подобны свежеприготовленным клейстерам до сушки, так как процесс высушивания обычно протекает при некотором расщеплении набухших зерен, а также при наличии определенной ретроградации. Поэтому для получения заданной вязкости необходимо большее количество предварительно клейстеризованного, чем необработанного крахмала; текстура дисперсии также несколько отлична.

Наибольшее количество набухающего крахмала в пищевой промышленности применяют для производства популярных пудингов мгновенного приготовления — упакованные порошки, которые необходимо только тщательно смешать с молоком и выдержать около 5 мин, чтобы получить простой пудинг.

Эти порошки содержат смесь набухающего крахмала с сахаром и вкусовыми веществами, которые совместно с солями образуют достаточную вязкость в молоке, чтобы сохранить крахмал суспензированным до его гидратации.

Другая большая область применения набухающих крахмалов — наполнители пирогов. Кремовые наполнители пирогов могут быть произведены так же, как и пудинг быстрого приготовления. Для фруктовых пирогов набухающие крахмалы часто вырабатывают с использованием поперечносвязанных амилопектиновых крахмалов. В связи с тем, что крахмал был предварительно клейстеризован, наполнитель подвергают нагреванию только во время выпечки, а при желании может быть исключен и этот подогрев. Соки, загущаемые без нагревания, сохраняют фрукты суспензированными и не теряют вкуса свежих фруктов. В производстве замороженных фруктовых пирогов может быть исключена какая-либо термическая обработка перед замораживанием.

Набухающие крахмалы предложены для различных применений. Например, замена около 4% муки в бисквитах предложена для улучшения их качества [74]. Их применяют как компонент кремовых смесей [75] и сухих смесей для приготовления суфле [76]. Набухающие крахмалы используют также как компонент для формирования способных к гидратированию кормовых продуктов [77].

е) **Влаго-термическая обработка крахмалов.** Нагревание в присутствии недостаточного количества влаги вызывает клейстеризацию, что приводит к заметному изменению свойств крахмалов, особенно полученных из клубней или корней. Условия, при которых протекают эти изменения, не часто имеют место в технологии пищевых продуктов, однако, распознавание вызванных модификаций может быть полезно для понимания и контроля процессов, в которых они могут иметь место.

Картофельный крахмал, подвергнутый влаго-термической обработке, по многим свойствам, как это показано Сэйром и Фетцером [78], более близок к кукурузному крахмалу, чем исходный крахмал. Изучение этого феномена было продолжено Сэйром, однако эти данные не опубликованы. Многие результаты, полученные им, представлены здесь с его разрешения [70] для того, чтобы пояснить природу и размер изменений свойств крахмала и некоторых условий, которые их вызывают.

Микроскопический внешний вид неклеястеризованных зерен крахмала при естественном или поляризованном свете этой обработкой не изменяется. Но пасты, приготовленные из обработанных крахмалов, отличны от соответствующих необработанных крахмалов в степени, обратно пропорциональной величине кристалличности зерен исходных крахмалов. Вязкость клейстеров (табл. 15) служит примером установленных изменений.

Таблица 15

Вязкость 4%-ных клейстеров, приготовленных из крахмалов, нагретых при 105°С в течение 3 ч при относительной влажности 100% [29]

Источник крахмала	Вязкость клейстеров, спз				Тип рентгеновского спектра	
	горячих *		холодных **		необработанный	обработанный
	необработанный	обработанный	необработанный	обработанный		
Канна . . . . .	2810	368	—	2500	В	С
Картофель . . . . .	2300	1010	4600	1786	В	С
Арроурут . . . . .	955	515	3125	780	С	А
Саго . . . . .	57	181	1855	1175	С	А
Тапиока . . . . .	770	938	2250	1827	А	А
Сладкий картофель . . . . .	638	513	1120	773	со следами С	
Кукуруза . . . . .	429	418	2240	1980	А	А
Рис . . . . .	241	224	1045	691	А	А
Пшеница . . . . .	101	96	1710	1107	А	А

\* Получены на вискозиметре Макмикаэла при 95°С сразу после приготовления клейстера.

\*\* Получены на вискозиметре Макмикаэла после выдержки 16 ч при 25°С.

Такие крахмалы, главным образом зерновые, которые имеют А-тип рентгеновского спектра, обнаруживают высокую степень кристалличности, претерпевают относительно незначительные изменения во время влаго-термической обработки. В противоположность этому крахмалы, главным образом клубневые и корневые, которые дают В-тип рентгеновского спектра, обнаруживают низкую степень кристаллизации, а после обработки С-тип спектра, свидетельствующий о средней степени кристалличности.

Изменение в вязкости является только одним из видов происшедших изменений. Температура клейстеризации, измеренная при потере двойного лучепреломления в поляризованном свете, возрастает от 5 до 10° С при обработке картофельного крахмала (табл. 14). Другие характеристики паст изменяются также сильно. Пасты картофельного крахмала отличаются высоким светопропусканием и вязко-эластичностью с малой тенденцией превращения в студень или без нее. Пасты типичного картофельного крахмала, подвергнутые влаго-термической обработке, становятся короткокапельными, мутными и образуют непрозрачные жесткие студни, подобные пастам кукурузного крахмала.

Степень изменений, происходящих в крахмале, зависит от количества присутствующей воды, хотя эта зависимость полностью не выявлена. Постулировано, что сочетание тепла и влаги позволяет молекулам крахмала или части их изменить положение с образованием более компактной кристаллической структуры. Эти изменения упрочняют зерна и делают их более устойчивыми к набуханию, когда их нагревают в воде. В целом результат проявляется в увеличении температуры клейстеризации и снижении вязкости клейстеров. Эти изменения, по-видимому, в большей степени связаны с амилозной фракцией крахмала, так как установлено, что крахмал восковидных злаковых в меньшей степени подвержен изменениям при таких обработках, хотя их пасты становятся несколько более стабильными.

Влаго-термическая обработка в противоположность действию на большинство крахмалов несколько повышает влажность горячих клейстеров тапиока, но происходит уменьшение светопропускания и вязко-эластичного характера клейстеров; полагают, что увеличение вязкости является результатом упрочнения зерен, приводящего к повышению их сопротивляемости разрушению. Это может быть также верным по отношению к крахмалу саго. Интересны амилографические кривые крахмалов, обработанных этим способом. Однако свойства таких крахмалов показывают, что действие влаго-термической обработки не всегда можно предсказать.

Значения времени и температуры в изменениях свойств крахмала, вызванных влаготермической обработкой, были определены по качеству студней, образованных картофельным крахмалом (рис. 22).

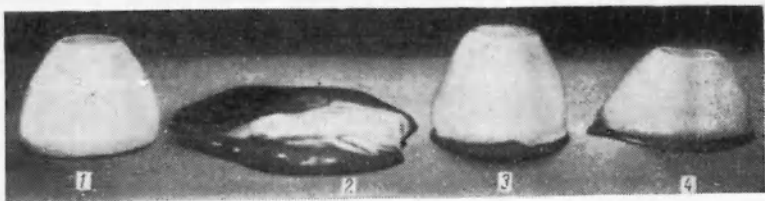


Рис. 22. Влияние влаготермической обработки на студнеобразование крахмала [79]:

1 — необработанный кукурузный крахмал; 2 — необработанный картофельный крахмал; 3 — картофельный крахмал, прогретый при температуре 93° С и относительной влажности 100% в течение 8 ч; 4 — картофельный крахмал, прогретый при температуре 160° С и относительной влажности 100% в течение 16 ч.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ДРУГИХ ПИЩЕВЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ НА КРАХМАЛ

Изучение клейстеризации пищевых крахмалов в воде и свойств готовых клейстеров дает ценную, но недостаточно полную информацию технологу пищевой промышленности. В загущаемых крахмалом пищевых продуктах присутствуют другие находящиеся во взаимодействии ингредиенты. Многие из них не оказывают какого-либо влияния на свойства крахмала, но многие оказывают. Знания же об их взаимодействии настолько скудны, что заключения о таких сложных системах, базирующиеся на исключительной роли крахмала, часто бывают ошибочными. Изучение простых систем, предпочтительно с добавлением одного ингредиента к смеси крахмал—вода, представляет исключительно удобный случай для получения фундаментальных знаний о свойствах крахмала.

##### 1. Сахара

Влияние сахаров на свойства крахмальных клейстеров имеет практическое значение в производстве наполнителей пирогов, фруктовых и кремowych начинок, а также пудингов и сладких соусов. Внимание концентрируют главным образом на сахарозе, хотя ценной является информация и о влиянии глюкозы, инвертного сахара, патоки, используемых в отдельности или в качестве компонентов сладких добавок в продуктах.

Сахароза задерживает набухание зерен крахмала в воде [12, 80—83]. Своей водосвязующей способностью сахароза, вероятно, препятствует подходу воды к зернам. Микроскопические наблюдения показывают, что увеличение концентрации сахара соответственно повышает ингибирование нормального набухания зерен крахмала, и что более высокая концентрация заметно увеличивает температуру исчезновения двойного лучепреломления.

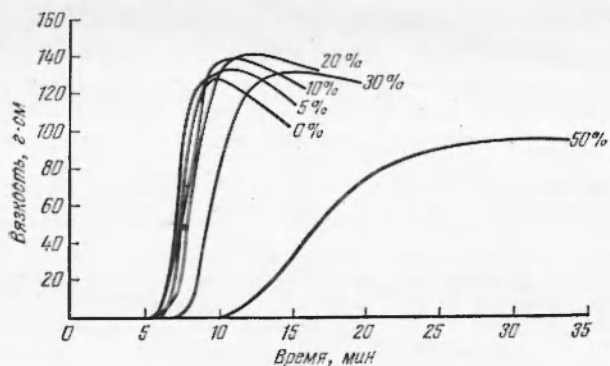


Рис. 23. Влияние сахарозы на клейстеризацию 5%-ной суспензии кукурузного крахмала в вискозиметре «Corn Industries» при температуре водяной бани 100° С [12].

Небольшие добавки сахарозы к 5%-ному клейстеру кукурузного крахмала слегка увеличивают максимальное значение вязкости [12], влияние становится большим, если количество сахара достигает 20% массы крахмало-водной пасты (рис. 23). Более высокая концентрация (50%) уменьшает максимальную вязкость и более заметно скорость, с которой она достигается. Также сообщают об уменьшении скорости набухания крахмала восковидной кукурузы, но не отмечено уменьшения максимальной вязкости, а наибольшая вязкость, полученная при работе с мукой твердой пшеницы, значительно возрастает, что свидетельствует, вероятно, об отличном от крахмала влиянии других компонентов муки [82].

Влияние других сахаров на клейстеры кукурузного крахмала, как установлено [10], качественно подобно влиянию сахарозы, а количественные различия (рис. 24) достаточны, чтобы это имело значение для пищевой технологии [12]. Дисахариды проявляют больший эффект, чем моносахариды, при одних и тех же массовых концентрациях и, следовательно, при более низкой молярной концентрации, но причина этого неясна. Тейфель и Бершнайдер [84] изучали набухание зерен картофельного крахмала в присутствии сахарозы, D-глюкозы и других моно- и полигидроксисоединений. Они разработали метод расчета числа молекул воды, связанной гидроксильной группой, и сделали заключение, что оно больше для сахарозы, чем для глюкозы, хотя значительно меньше, чем для 2-пропанола. Представляет интерес проведение дальнейших исследований в этом направлении.

Прочность студней, образованных крахмальными клейстерами, падает с увеличением в них сахарозы [12, 80]. Количественное влияние других сахаров несколько различно [12].

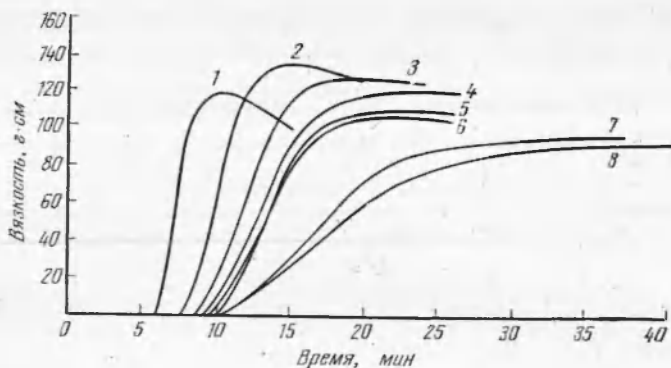


Рис. 24. Влияние различных сахаров на клейстеризацию в вискозиметре «Cohn Industries» при температуре водяной бани 100°С [12]: 1 — контроль; 2 — фруктоза; 3 — глюкоза; 4 — инвертный сироп; 5 — мальтоза; 6 — сорбитол; 7 — лактоза; 8 — сахароза.

## 2. Кислоты

Значение pH большей части пищевых продуктов лежит в пределах 4—7, незначительные колебания pH в этих границах лишь в малой степени влияют на вязкость разваренных систем крахмал—вода [85] (рис. 25). При использовании для контроля pH цитратного или бималеатного буферов [86] отмечены несколько более значительные изменения вязкости, а влияние анионов было обнаружено по разнице результатов, полученных при использовании двух буферов. Некоторые более сложные комплексные системы, содержащие крахмал, реагируют весьма различно, преимущественно из-за разного

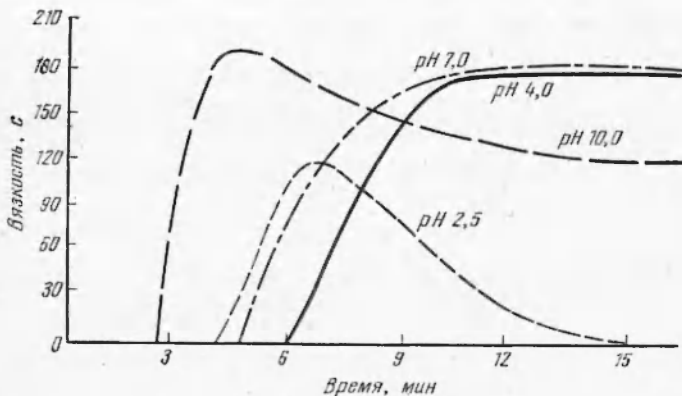


Рис. 25. Влияние pH на клейстеризацию и разрушение кукурузного крахмала [85]:

Крахмал приготовлен в воде при температуре 90°С, отношение воды и крахмала 20 : 1.

влияния рН на другие компоненты системы. Одной из таких систем является кукурузный крахмал в молоке. Обсуждены они будут ниже, в разделе, посвященном влиянию белковых веществ.

Определенные пищевые продукты, такие, как салатные приправы, лимонные и фруктовые начинки пирогов, имеют значительно более низкое значение рН. Применение специальных крахмалов, особенно поперечносвязанных, препятствует гидролитическому действию кислот в салатных приправах, что было уже обсуждено раньше. Некоторые виды крахмалов также хорошо проявляют себя при добавке к начинке пирогов, но в этом случае действию кислоты в некоторой степени препятствует высокая концентрация сахара, что ингибирует набухание зерен крахмала.

Добавление лимонной кислоты к клейстеру пшеничного крахмала с образованием концентраций от 0,05 до 0,20 н. приводит к получению на амилографе максимальной вязкости как при высокой, так и при низкой температурах, но вызывает быстрое разрушение паст [87]. Добавление к подкисленным пастам значительного количества сахарозы замедляет гидролиз, что происходит из-за уменьшения набухания зерен. В результате максимальная вязкость несколько выше, чем без сахара, ее получают при более высоких температурах (рис. 26). Разрушение клейстеров происходит несколько медленнее, но если не превышен наибольший уровень применения концентрации (0,2 н). При использованных условиях высокая концентра-

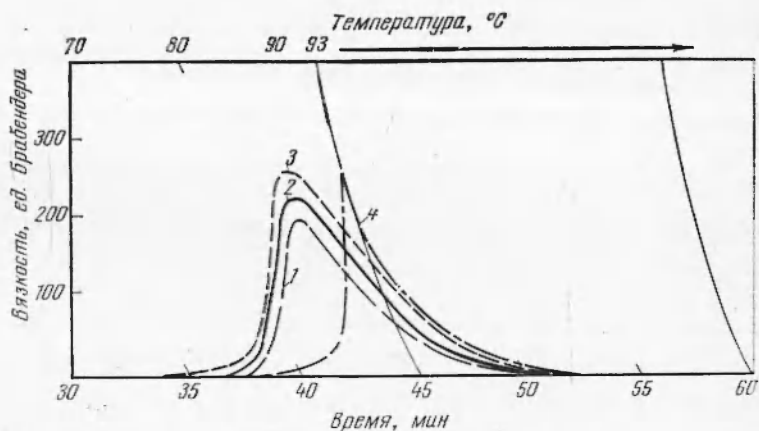


Рис. 26. Влияние лимонной кислоты и сахарозы на клейстеризацию крахмала из неотбеленной муки мягкой пшеницы, нагретого в амилографе до температуры 93° С [87]:

1 — 0,2 н. раствор лимонной кислоты; 2 — 10 г сахарозы (100 мл 0,2 н. раствора лимонной кислоты); 3 — 20 г сахарозы (100 мл 0,2 н. раствора лимонной кислоты); 4 — 40 г сахарозы (100 мл 0,2 н. раствора лимонной кислоты).

ция сахара или кислоты мешает образованию студня. Изучение влияния некоторых переменных факторов при более быстром нагревании, чем это имеет место в амилографе, с соответствующим сокращением времени гидролиза представляет определенный интерес.

### 3. Соли

Влияние солей на набухание зерен крахмала и на вязкость клейстеров крахмала изучено уже более ста лет [88]. Такие исследования важны для пищевой промышленности из-за частого присутствия электролитов в пищевых системах. Их влияние на другие пищевые компоненты, особенно на белки, комплексно изучены на многих пищевых продуктах. Испытания упрощенных систем, содержащих только крахмал, воду и одну соль, может дать показатели для истолкования результатов, полученных в более сложных системах.

Некоторые факторы привели к недоразумениям в литературе по этим проблемам. Во-первых, большинство исследований были проведены до появления современных приборов контроля условий варки и непрерывной записи изменения вязкости систем. Современные исследования, полученные при непрерывной записи изменений во время процесса варки, показывают, что образцы после различного периода нагревания могут иметь обратимые относительные показатели для определенной соли при двух разных концентрациях или для двух разных солей при одинаковой концентрации, так как амилографические кривые этих систем имеют пересечения. Таким образом, сравнения полных записей изменения вязкости или других клейстеризационных характеристик во время варки являются очень ценными.

Вторая причина недоразумений находится в применении картофельного крахмала, который из-за полиэлектролитного характера благодаря эфирносвязанным фосфатным группам является более чувствительным к присутствию других ионов в растворах, чем зерновые крахмалы. Более того, из-за катионообменных свойств фосфатных групп свойства картофельного крахмала могут зависеть от минерального состава воды, изменяемой в его производстве.

Хлорид натрия в концентрации 0,00001 н., как сообщают, в небольшой мере, но отчетливо оказывает подавляющее действие на вязкость паст во время нагревания [89]. При концентрации хлорида натрия 0,0001 н. вязкость настолько низка, что свидетельствует об очень незначительном набухании зерен крахмала. В противоположность этому вязкость паст кукурузного крахмала при концентрациях хлорида натрия до 0,1 н. очень мало подвержена изменениям во время нагревания, хотя как вязкость, так и температура, при которой наблюдается увеличение вязкости, растут при 1,0 н. хлорида натрия [90]

Влияние анионов и катионов на пасты кукурузного крахмала\* [90]

Соль	Температура, °С		Вязкость, ед. вискозиметра Брандлера	
	увеличения вязкости	максимальной вязкости	максимум (первый)	через 15 мин при 95° С
Контроль . . . . .	72	91	525	340
Соли натрия				
йодид . . . . .	64	79	770	330
бромид . . . . .	74	90	640	390
фосфат . . . . .	78	94	610	750
ацетат . . . . .	80	95	590	650
хлорид . . . . .	80	95**	580	550
цитрат . . . . .	84	—	—	770
тарترات . . . . .	84	—	—	760
сульфат . . . . .	85	—	—	430
Хлориды				
кальция . . . . .	79	85	690	390
магния . . . . .	82	94	610	480
калия . . . . .	78	95***	600	550
натрия . . . . .	80	95**	580	550

\* Концентрация электролита 0,1 н. крахмала 7%.

\*\* Выдержка 2 мин. при 95° С.

\*\*\* Выдержка 1 мин при 95° С.

(табл. 16). Изучение процесса клейстеризации пшеничного крахмала по изменению светопропускания паст показало, что при концентрации хлорида натрия 2,0 н. имеет место увеличение температуры клейстеризации на 13° С, тогда как 5,0 н. понижает ее [91].

Несмотря на то что небольшие концентрации хлорида натрия понижают вязкость картофельного крахмала, натриевая форма крахмала, полученная при ионообменной обработке крахмала хлоридом натрия, отличается намного более высоким максимумом вязкости по сравнению с необработанным крахмалом [92] (рис. 27). Кальциевая форма крахмала обнаруживает пониженный максимум вязкости. Из-за отсутствия значительного количества связанных фосфатных групп в зерновых крахмалах подобная обработка не оказывает влияния на форму вязкостных кривых.

Низкие концентрации хлорида кальция даже более эффективно понижают вязкость картофельного крахмала, а при концентрации 0,5 или 1,0 н. хлорид кальция слегка увеличивает максимум вязкости кукурузного крахмала, что показывает качественные и количественные различия в отношении к электролитам этих крахмалов.

Изменение в концентрациях отдельных солей, таких, как хлорид калия, зачастую отражается в перемещении амилон-

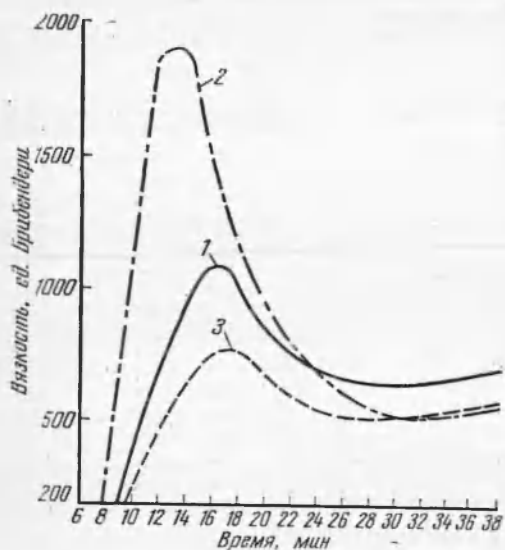


Рис. 27. Влияние обработки картофельного крахмала хлоридом натрия и кальция на клейстеризацию [92]:

1 — крахмал, промытый дистиллированной водой; 2 — крахмал, обработанный хлоридом натрия; 3 — крахмал, обработанный хлоридом кальция.

графических кривых, полученных с применением кукурузного крахмала (рис. 28). Однако некоторые соли, такие, как сульфат натрия, полностью изменяют вид кривых, характерных для протекания двухступенчатой клейстеризации (рис. 29). Из формы последних кривых очевидно, что при одних определенных значениях концентрации и температуры соль может увеличивать вязкость клейстера кукурузного крахмала, а при других — уменьшать ее. Несмотря на широкие изменения

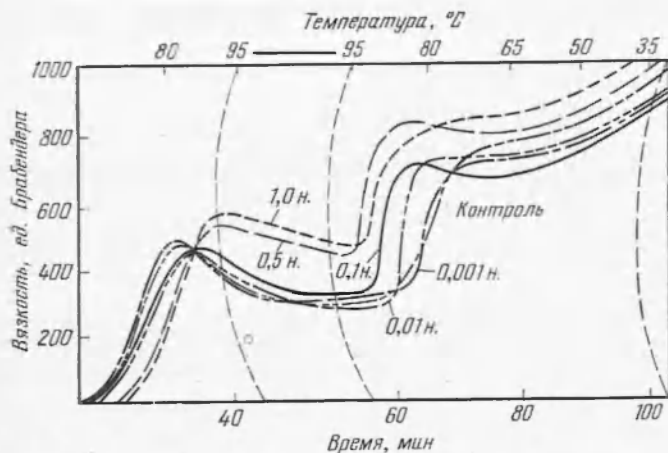


Рис. 28. Влияние хлорида калия на клейстеризацию 7%-ной суспензии кукурузного крахмала, нагретой в амилографе до температуры 95° С [90].

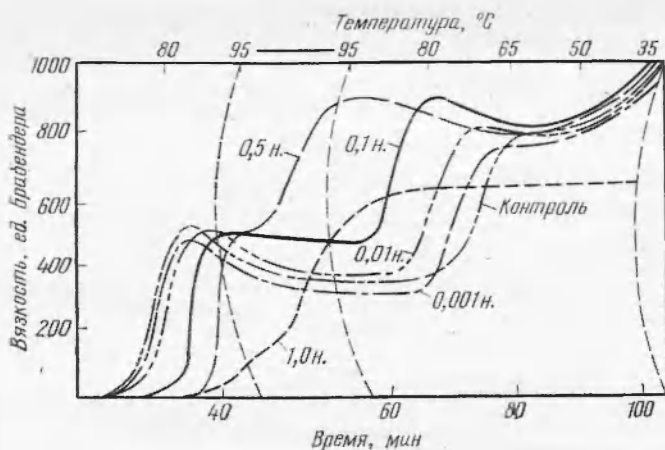


Рис. 29. Влияние сульфата натрия на клейстеризацию 7%-ной суспензии кукурузного крахмала, нагретой в амилографе до температуры 95°С [90].

формы амилографических кривых, при определенных значениях температуры и вязкости во время клейстеризации [90] наблюдается порядок, который хорошо согласуется с лиотропными рядами Гофмейстера — Паули, что было обсуждено Самецом [88]. Если натриевые соли расположить по увеличению температуры максимальной вязкости, то полученный порядок (табл. 16) хорошо согласуется с лиотропными рядами для анионов. Температурные точки, у которых наступает первое увеличение вязкости, располагаются в таком же порядке. Максимальные значения вязкости имеют обратный порядок. Однако значение вязкости после длительной варки (15 мин при 95°С) не имеют корреляции с лиотропными сериями. Подобное сравнение хлоридов кальция, магния, калия и натрия обнаруживает меньшую согласованность с порядком, данным Самецом [88] для катионов. Значения, полученные с натрием и калием, были так близки, что помещение их в определенном порядке может быть ошибочным, но показатели с кальцием иные и подтверждают, что факторы, отличные от рассмотренных и использованных для создания лиотропного ряда, должны быть значительными для объяснения действия солей.

Хотя влияние электролитов на зерновые крахмалы значительно меньше, чем на картофельный крахмал или на белковые вещества, однако достаточно для того, чтобы привлечь внимание при объяснении тех изменений, которые происходят в крахмалсодержащих пищевых продуктах.

#### 4. Жиры и поверхностно-активные вещества

Частые утверждения, что жир тормозит клейстеризацию крахмала, не всегда подтверждаются литературными данными. Хотя большая часть поверхностно-активных веществ (ПАВ) повышает температуру достижения максимальной вязкости крахмальных паст, триглицериды понижают ее [95]. Температура, при которой имеет место максимальная вязкость в амилографе 6%-ных клейстеров кукурузного крахмала, прогрессивно снижается, когда количество жира возрастает до 8—12% массы смеси крахмал—вода. Степень насыщения жира с йодным числом от 38 до 132 или источник жира не оказывает влияния на кривые вязкости.

Лорд [94] сообщил о наличии незначительного влияния на температуру клейстеризации обезжиренного пшеничного крахмала добавки 1% полностью этерифицированного жира; температура клейстеризации была определена по увеличению светопропускания. Стрэндайн и сотр. [95] сообщили, что определение седиментационного объема 4%-ной пасты пшеничной муки показало отсутствие влияния добавки 20% лярда к массе муки на набухание зерен при 60°С и выше, и что осажденные зерна по внешнему виду очень сходны, если их рассматривать под микроскопом.

Влияние жирных кислот на клейстеры крахмала различно в зависимости от вида испытываемой системы. Митчелл и Циллмэнн [96] считают, что важнейшими показателями являются: а) концентрация и тип амилозы, б) соотношение амилоза—жирная кислота и в) положение жирной кислоты в гомологическом ряду. Они сообщили, что в общем жирные кислоты вызывают повышение вязкости, определенной с помощью амилографа, но это увеличение не так значительно для крахмала тапиока и картофеля, как для кукурузного, пшеничного и ржаного крахмалов. Более того, они нашли, что пеларгоновая кислота оказывает большее действие, чем другие, более высокие или низкие члены жирокислотного ряда. Миристиновая и более высшие кислоты оказывают очень малое влияние.

Имеют место противоречия между приведенными выше результатами и теми, которые сообщили Грэй и Шох [97], вызванные, вероятно, тем, что были различия в примененных системах и в методах добавления жирной кислоты. Последние исследователи сообщили, что жирные кислоты от каприловой до арахисовой подавляют набухаемость зерен крахмала и растворяемость картофельного крахмала; миристиновая проявляет более высокий эффект. Результаты отчетливее выражены на картофельном крахмале, чем на кукурузном и намного больше, если жирная кислота в виде ее соли нагрета со смесью крахмал—вода до температуры ниже точки клейстеризации. Вероятно, это позволяет жирным кислотам проник-

путь в зерна и образовать комплекс с амилозой. Хотя все жирные кислоты понижают максимальную вязкость, они ингибируют разрушение готового клейстера; применение стеариновой кислоты обеспечивает получение наибольшего стабилизирующего эффекта.

Неионные ПАВ используют в пищевой промышленности для различных целей в качестве эмульгаторов и пенообразователей и их активность прямо зависит от взаимодействия с крахмалом. Брокау [98] рассмотрел пищевое применение моноглицеридов. Их используют для улучшения структуры высушенного картофеля, как гранул, так и хлопьев. Они также предупреждают образование студня в других крахмалсодержащих пищевых продуктах, таких, как горячие мучные завтраки, лимонные начинки пирогов, соусы, подливы и супы. Спагетти и рис, как сообщают, становятся менее липкими после добавления моноглицеридов.

Многие другие неионные ПАВ, вероятно, проявляют и имеют аналогичный эффект в разной степени, когда они задерживают черствение хлеба.

Большое число ПАВ, используемых в пищевых продуктах, образуют комплексы с амилозой [9]. Диглицериды, приготовленные гидрогенизацией соевого масла, обладают незначительной способностью образовывать комплекс с амилозой, а триглицериды не образуют их. Большая часть ПАВ после добавления к смеси крахмала, воды и очищенного соевого масла значительно повышает температуру, при которой возрастает вязкость [93]. Два соединения, однако, уменьшают температуру и тем самым противоречат теории, предложенной Греем и Шохом [97] для объяснения эффекта подавления определенными ПАВ набухания и растворения зерен крахмала. Грей и Шох сделали заключение, что обнаруженный эффект является результатом образования при температуре ниже 85°С комплекса с линейной фракцией, который может в некоторых случаях разрушаться при более высокой температуре с последующей потерей эффекта подавления набухания. Но Осман и Дикс [93] установили, что когда метил- $\alpha$ -D-глюкозид-6-лаурат и лецитин добавляют к смеси крахмала, воды и соевого масла, происходит уменьшение температуры максимальной вязкости в амилографе без изменения ее величины. Необходимо сформулировать иные объяснения этого явления, а не объяснять его лишь образованием и разрушением комплекса между ПАВ и амилозой.

Имеются некоторые сообщения, что комплексы ПАВ могут быть обнаружены в виде максимумов, которые появляются на амилограммах при охлаждении систем, содержащих эти вещества [93]. Эти максимумы не проявляются при испытании одного обезжиренного крахмала, но имеют место при анализе кукурузного крахмала, из которого не удалены натуральные

липиды, и обезжиренных крахмалов, смешанных с глицерилмоностеаратом. Максимумов также нет на кривых нативного кукурузного крахмала при добавлении к нему жира, или хлорида кальция, или натуральных жирных кислот, экстрагированных из набухших зерен.

Хотя влияние некоторые неионных ПАВ на амилограммы кукурузного крахмала и на родство йода к амилозе может быть отнесено к определенным аспектам их химической структуры, удовлетворительного объяснения их влияния на крахмальные системы пока не существует.

## 5. Белки

В пищевых продуктах, содержащих крахмал, часто присутствуют белковые вещества. Белки являются или натуральными спутниками крахмала в природных средах или их добавляют в виде молока или яиц. Объяснения, предложенные для характеристики изменения свойств во время приготовления и хранения пищевых продуктов, содержащих крахмал и белки, базируются неизменно на том, что они протекают в этих веществах отдельно для каждого из компонентов без возможного взаимодействия между ними. Имеются некоторые сообщения, в которых считают влияние этого типа материалов не всегда независимым.

Белые соусы, приготовленные с мукой восковидного риса, как установлено [29, 40], значительно более стабильны к замораживанию и таянию, чем такие же продукты, стабилизированные крахмалом восковидного риса, выделенного из муки. Другие доказательства важности ингредиентов, отличных от крахмала, в составах белых соусов дают [29] различия в стабильности белых соусов и крахмаловодных клейстеров, приготовленных с применением тех же образцов различных крахмалов. В общем, белые соусы намного стабильнее, чем соответствующие клейстеры.

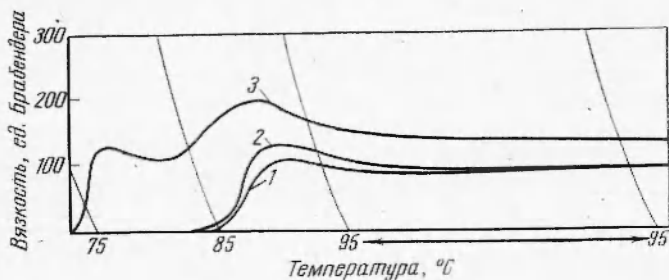


Рис. 30. Клейстеризация 5%-ной суспензии кукурузного крахмала [99]: 1 — в воде; 2 — в 5%-ном растворе лактозы; 3 — в натуральном молоке, свободном от белка.

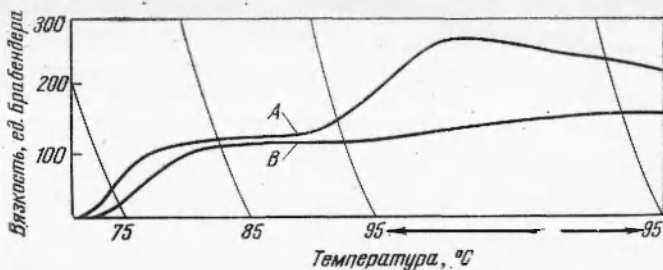


Рис. 31. Клейстеризация 5%-ной суспензии кукурузного крахмала в двух образцах обезжиренного молока [99].

Значение белков молока в определении вязкости крахмало-молочных клейстеров показано сравнением [99] формы и конечной вязкости амилографических кривых систем кукурузного крахмала и воды, 5%-ного раствора лактозы и натурального свободного от белка молока (рис. 30) и того же кукурузного крахмала и обезжиренного молока (рис. 31). Различные образцы молока дают два типа кривых, показанных на рис. 31. Кривая А, полученная при испытаниях 5%-ного кукурузного крахмала, может быть изменена в кривую В или нагреванием при температуре 80°С [100] или добавлением незначительного количества гидроксида натрия около 0,004 мг/мл, повышающим рН менее чем на 0,1. Добавление подобного количества соляной кислоты или к молоку, которое получено при предварительной обработке нагреванием или гидроокисью натрия, или к образцу, который в оригинальных условиях дает кривую В, изменяет молоко так, что получают кривую А. Однако изменения рН в результате процесса натурального скисания не в состоянии оказать влияния на кривую вязкости.

Хотя обработка при несколько более высоких температурах, чем это требуется для высокотемпературной кратковременной пастеризации, может быть частично ответственна за получение кривых В для большей части образцов поступающего в торговую сеть пастеризованного молока, необходимо все же другое объяснение для этого явления, так как необработанное сырое молоко дает такую же кривую. Проявление такого феномена следует отнести за счет белков молока и влияния на них условий среды, но природа этого влияния все еще остается непонятной.

Лучшее понимание взаимодействия между крахмалом и белками, а также другими пищевыми компонентами имеет большое значение для контроля свойств крахмалсодержащих продуктов питания.

## V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matz S. A. Food Tezture. Westport, Connecticut, Avi Publishing Co., 1962.
2. Kramer A. — «Food Technol.», 1959, 13, 733.
3. Dalby G., Hill G. In: «Bakery Technology and Enginnering». Под ред. S. A. Matz, Westport, Connecticut, Avi Publishing Co., 1960, Chapt. 23.
4. Radley J. A. Starch and Its Derivatives. New York, John Wiley and Sons, Inc., Vol. 1. 1954, p. 89.
5. Schoch T. J. Personal communication.
6. Samec M.—«Kolloid—Beih», 1912, 3, 123.
7. Cook D. H., Axtmayer A. J.—«Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.», 1937, 9, 226.
8. Morgan W. L.—«Ind Eng. Chem., Anal Ed.», 1940, 12, 313.
9. Osman E. M., Leith S. J., Fles M. — «Cereal Chem.», 1961, 39, 449.
10. Elder A. L., Schoch T. J.—«Cereal Sci. Today», 4, 202, 1959.
11. Katz J. R.—«Textile Res.», 1938, 9, 69; «Chem. Abstr.», 1939, 33, 5220.
12. Bean M. L., Osman E. M.—«Food Res.», 1959, 24, 665.
13. Osman E. M., Mootse G.—«Food Res.», 1958, 23, 554.
14. Gates R. L., Sandstedt R. M.—«Cereal Chem.», 1953, 30, 413.
15. Korth J. A. U. S. Patent 2 884 346 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 12719.
16. Clendenning K. A., Wright D. E.—«Can. J. Res.», 1945, 23B, 131.
17. Evans J. W. U. S. Patent 2 806 026 (1957); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 612.
18. Harris G. U. S. Patent 3 102 054 (1963); «Chem. Abstr.», 1963, 59, 12094.
19. Meyer K. H. Natural and Synthetic High Polymers, New York, 2nd Ed. Interscience Publishers, Inc., 1950, p. 477.
20. Meyer K. H. In: «Advances in Colloid Science». Под ред. E. O. Kraemer, New York, Interscience Publishers, Inc., Vol. 1, 1942, pp. 143—182.
21. Meyer K. H., Bernfeld P., Boissonnas R. A., Gürtler P., Noelting G.— «J. Phys. Colloid Chem.», 1949, 53, 319.
22. Sterling C.—«Food Res.», 1956, 21, 491.
23. Kesler C. C., Bechtel W. G. In: «Starch and Its Derivatives». Под ред. J. A. Radley, New York, John Wiley and Sons, Inc., Vol. 2, 1954, pp. 402—438.
24. Teegarden S. M. Unpublished M. S. Thesis. University of Illinois, Urbana, 111., 1961.
25. Katz J. R., Derksen J. C.—«Z. Physik. Chem., A.», 1933, 165, 228.
26. Bear R. S., French D.—«J. Am. Chem. Soc.», 1941, 63, 2298.
27. Sterling C.—«Staerke», 1960, 12, 78.
28. Schoch T. J., Elder A. L. In: «Use of Sugars and Other Carbohydrates in the Food Industry». — Advan. Chem. Ser.», 1955, 12, 21.
29. Osman E. M., Cummisford P. D. — «Food Res.», 1959, 24, 595.
30. Schopmeyer H. H., Felton G. E. U. S. Patent 2 218 221 (1941); «Chem. Abstr.», 1941, 35, 1260.
31. Evans J. W., VanPatten E. M. U. S. Patent 2 916 405 (1959); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 7193.
32. Corn Products Refining Co. Brit. Patent 533 023 (1941); «Chem. Abstr.», 1942, 36, 678.
33. Wurzburg O. B., Kruger L. H. U. S. Patent 3 058 853 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 57, 17156.
34. Lloyd R. L., Buchanan B. F. U. S. Patent 2 394 791 (1946); «Chem. Abstr.», 1946, 40, 2557.
35. Wimmer B. M. U. S. Patent 2 749 244 (1956); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 14144.
36. Bailey L. H. «Development of Use of Baking Powder and Baking Chemicals», U. S. Dept. Agr., Circ. No 138 (revised 1940).
37. Code of Federal Regulations, Title 21, Part 25.
38. Schopmeyer H. H. U. S. Patent 2 431 512 (1947); «Chem. Abstr.», 1948, 42, 1442.
39. Williams V. R., Wu W.-T., Tsai H. Y., Bates H. G. — «J. Agr. Food Chem.», 1958, 6, 47.

40. Hanson H. L., Campbell A. A., Lineweaver H. — «Food Technol.», 1951, 5, 432.
41. Hanson H. L., Fletcher L. R., Campbell A. A. — «Food Technol.», 1957, 11, 339.
42. Hanson H. L., Nishita K. D., Lineweaver H. — «Food Technol.», 1953, 7, 462.
43. Jordan R. — «J. Am. Dietet. Assoc.», 1961, 39, 590.
44. Macfarlane A. M. — «Institutions», 1956, 39, No 3, 140.
45. Stephens T. S., Lime B. J., Griffiths F. P. — «J. Rio Grande Valley Hort Soc.». 1958, 12, 8; «Chem. Abstr.», 1958, 52, 17555.
46. Dubois D. K. — «Baker's Dig.», 1959, 33, No 6, 38.
47. «Huron Bakery Series», No 100, Herkules Powder Co., Wilmington, Del.
48. «Huron Bakery Series», No 104, Hercules Powder Co., Wilmington, Del.
49. Anon. — «Food Field Rept.», 1955, 23, No. 26, 21.
50. Treadway R. H. — «Potato Handbook», 1960, 5, 45.
51. Sichel F. Ger. Patent 641 752 (1937); «Chem. Abstr.», 1937, 31, 6046.
52. Okada M., Yamazaki A. — «Nippon Suisan Gakkaishi», 1956—57, 22, 583; «Chem. Abstr.», 1958, 52, 7563.
53. Shimizu Y., Shimizu W. — «Nippon Suisan Gakkaishi», 1955, 20, 895; «Chem. Abstr.», 1956, 50, 8092.
54. N. V. W. A. Scholten's Aardappelmeelfabrieken and Societe des laboratoires de recherches pour applications industrielles «Solar». Dutch Patent 73 802 (1953); «Chem. Abstr.», 1954, 48, 8444.
55. Kerr R. W. In: «Chemistry and Industry of Starch». Под ред. R. W. Kerr. New York Academic Press Inc., 1950, Chapt. 20.
56. «The Story of Starches». National Starch Products Co., New York, 1953.
57. «Acid — Modified Food — Grade Raw Wheat Starches HMD981, HMD982, HMD973». Development Data VC—SD—3A, Hercules Powder Co., Wilmington, Del., 1963.
58. Kerr R. W. U. S. Patent 2 268 215 (1941); «Chem. Abstr.», 1942, 36, 2752
59. Konigsberg M. U. S. Patent 2 500 950 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 6666.
60. Felton G. E., Schopmeyer H. H. U. S. Patent 2 328 537 (1943), «Chem Abstr.», 1944, 38, 889.
61. Wetzstein H. L., Lyon P. U. S. Patent 2 754 232 (1956); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 13489.
62. Kerr R. W., Cleveland F. C. Jr. U. S. Patent 2 801 242 (1957); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 18666.
- 62a. Smith C. D., Tuschoff J. V. U. S. Patent 3 069 410 (1962); «Chem. Abstr.», 1963, 58, 5874.
63. Gerwitz T. S. W. U. S. Patent 2 805 220 (1957); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 767.
64. Caldwell C. G. U. S. Patent 2 461 139 (1949); «Chem. Abstr.», 1949, 43, 3222
65. Ducharme J. J., Black H. S., Jr., Leith S. J. U. S. Patent 3 052 545 (1962).
66. Wurzburg O. U. S. Patent 2 935 510 (1960); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 16886.
67. Neukom H. U. S. Patent 2 865 762 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 5538.
68. Neukom H. U. S. Patent 2 884 412 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 15612.
69. Kodras R. U. S. Patent 2 971 954 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 6227.
70. Sietsema J. W., Trotter W. C. U. S. Patent 2 993 041 (1961); Brit. Patent 857 868 (1961); «Chem. Abstr.», 1961, 55, 13887.
71. Albrecht J. J., Helson A. I., Steinberg M. P. — «Food Technol.», 1960, 14, 57.
72. Albrecht J. J., Helson A. I., Steinberg M. P. — «Food Technol.», 1960, 14, 64.
73. Kerr R. W., Cleveland F. C. Jr. U. S. Patent 2 884 413 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 16569.
74. Glabau C. A. — «Baker's Weekley», 1959, 12, Sept. 14; 1959, 12, Oct. 5.
75. Johnson E. W. U. S. Patent 2 919 986 (1960).

76. Szczesniak A. S. U. S. Patent 3 043 700 (1962).
77. General Foods Corp., Brit. Patent 915 039 (1963); «Food Technol.» 17, 904 (1963).
78. Sair L., Fetzer W. R. — «Ind. Eng. Chem.», 1944, 36, 205.
79. Sair L. Unpublished research while a Corn Industries Research Foundation Fellow at the Northern Regional Research Laboratory, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture, Peoria, Illinois.
80. Woodruff S., Nicoli L. — «Cereal Chem.», 1931, 8, 243.
81. Nevenzal G. M., Unpublished M. A. Thesis. University of California, Berkeley, California, 1931.
82. Hester E. E., Briant A. M., Personius C. J. — «Cereal Chem.», 1956, 33, 91.
83. Tafel K., Hollo J., Szejtli J., Laszlo E., Toth M. — «Nahrung», 1959, 3, 1051. «Chem. Abstr.», 1960, 54, 18996.
84. Tafel K., Berschneider F. — «Nahrung», 1958, 2, 683; «Chem. Abstr.», 1959, 53, 13635.
85. «Corn Starch», Corn Industries Research Foundation, Washington, D. C., 1958.
86. Anker C. A., Geddes W. F. — «Cereal Chem.», 1944, 21, 335.
87. Campbell A. M., Briant A. M. — «Food Res.», 1957, 22, 358.
88. Samec M. Kolloidchemie der Starke. Dresden — Leipzig, Verlag der Theodor Steinkopf 1927, p. 173.
89. Wiegel E. — «Kolloid—Z.», 1934, 67, 47.
90. Osman E. M., Tipton T. B. Unpublished data.
91. Sandstedt R. M., Kempf W., Abbott R. C. — «Staerke», 1960, 12, 333.
92. Ruggeberg H. — «Staerke», 1953, 5, 109.
93. Osman E. M., Dix M. R. — «Cereal Chem.», 1960, 37, 464.
94. Lord D. D. — «J. Colloid Sci.», 1950, 5, 360.
95. Strandine E. J., Carlin G. T., Werner G. A., Hopper R. P. — «Cereal Chem.», 1951, 28, 449.
96. Mitchell W. A., Zillmann E. — «Trans Am. Assoc. Cereal Chem.», 1951, 9, 64.
97. Gray V. M., Schoch T. J. — «Staerke», 1962, 14, 239.
98. Brokaw G. Y. — «Can. Food Ind.», 1962, 33, No 4, 36.
99. Hwang Q. S. Unpublished M. S. Thesis. University of Illinois, Urbana, Ill, 1960.
100. Stalder M. J., Unpublished M. S. Thesis. University of Illinois, Urbana, Ill., 1961.
101. Rotsch A. — «Getreide Mehl Brot», 1949, 3, 153; «Brot Gebaeck», 1953, 7, 121.
102. Jongh G., «Cereal Chem.», 1961, 38, 140.
103. Sandstedt R. M. — «Baker's Dig.», 1961, 35, No 3, 36.
104. MacMasters — «Baker's Dig.», 1961, 35, No 5, 42.
105. Alsberg C. L. — «Plant Physiol.», 1938, 13, 295.
106. Sandstedt R. M., Schroeder H. — «Food Technol.», 1960, 14, 257.
107. Kneen E., Sandstedt R. M. In: «Enzymes and Their Role in Wheat Technology». Под ред. J. A. Anderson. American Association of Cereal Chemists Monograph Series, Interscience Publishers, Inc., New York, 1946, p. 275.
108. Sandstedt R. M., Jolitz C. E., Blish M. J. — «Cereal Chem.», 1939, 16, 780.
109. Underkofler L. A., — «Baker's Dig.», 1961, 25, No 5, 74.
110. Miller B. S., Johnson J. A., Palmer D. L. — «Food Technol.», 1953, 7, 38.
111. Walden C. C. — «Cereal Chem.», 1955, 32, 421.
112. Walden C. C. — «Baker's Dig.», 1959, 33, No 1, 24.
113. Pyler E. J. Baking Science and Technology. Chicago, Siebel Publishing Company, Vol. 2, 1952, p. 487.
114. Noznick P. P., Geddes W. F. — «Cereal Chem.», 1943, 20, 463.
115. Boussingault J. B. — «Ann. Chim. Phys.», 1852, [3], 36, 490.
116. Bechtel W. G., Neisner D. F., Bradley W. B. — «Cereal Chem.», 1953, 30, 160.

117. Bradley W. B., Thompson J. B. — «Cereal Chem.», 1950, 27, 331.
118. Boutroux L. Le Pain et la Panification. Librairie J.-B. Bailliere et Fils, Paris, 1897, p. 259.
119. Lindet L. — «Bull. Soc. Chim. France.», 1902, [3] 27, 634.
120. Bice C. W., Geddes W. F. In: «Starch and Its Derivatives». Под ред. J. A. Radley, New York, John Wiley and Sons Inc., Vol. 2, 1954, p. 202.
121. Senti F. R., Dimler R. J. — «Baker's Dig.», 1960, 34, No 1, 28.
122. Pelshenke P. F., Hampel G. — «Baker's Dig.», 1962, 36, No 3, 48.
123. Schoch T. J. — «J. Am. Chem. Soc.», 1942, 64, 2957.
124. Schoch T. J. — «Advan. Carbohydrate Chem.», 1945, 1, 247.
125. Schoch T. J., French D. — «Cereal Chem.», 1947, 24, 231.
126. Noznick P. P., Merritt P. P., Geddes W. F. — «Cereal Chem.», 1946, 23, 297.
127. Prentice N., Cuendet L. S., Geddes W. F. — «Cereal Chem.», 1954, 31, 188.
128. Bechtel W. G. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 368.
129. Zobel H. F., Senti F. R. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 441.
130. Schultz A. S., Schoonover F. D., Fisher R. A., Jackel S. S. — «Cereal Chem.», 1952, 29, 200.
131. Carson B. G., Marnett L. F., Selman R. W. — «Cereal Chem.», 1950, 27, 438.
132. Edelman E. C., Cathcart W. H., — «Cereal Chem.», 1949, 26, 345.
133. Favor H. H., Johnston N. F. — «Cereal Chem.», 1947, 24, 346.
134. Skovholt O., Dowdle R. L. — «Cereal Chem.», 1950, 27, 26.
135. Ofelt C. W., Mehlretter C. L., MacMasters M. M., Otey F. H., Senti F. R. — «Cereal Chem.», 1958, 35, 142.
136. Bourne E. J., Tiffin A. I., Weigel H. — «J. Sci. Food Agr.», 1960, 11, 101.
137. Schoch T. J. In: «Starch and Its Derivatives». Под ред. J. A. Radley, New York, John Wiley and Sons, Inc., Vol. 1, 1954, p. 167.
138. Marnett L. F., Selman R. W. — «Cereal Chem.», 1950, 27, 349.
139. Cathcart W. H., Luber S. V. — «Ind. Eng. Chem.», 1939, 31, 362.
140. Pence J. W., Standridge N. N., Lubisich T. M., Mecham D. K., Olcott H. S. — «Food Technol.», 1955, 9, 495.
141. Kirk D. J. — «Baker's Dig.», 1963, 37, No 1, 58.
142. Pence J. W., Standridge N. N., Mecham D. K., Lubisich T. M., Olcott H. S. — «Food Technol.», 1956, 10, 76.
143. Pence J. W., Standridge N. N. — «Cereal Chem.», 1958, 35, 57.
144. Peuce J. W., Hanamoto M. — «Food Technol.», 1959, 13, 99.
145. Couden H., Bussard L. — «Ann. Sci. Agron.», Ser. 2, Année 3, 1897, 1, 250.
146. Gilmore J. W. — «Cornell Agr. Expt. Sta. Rept.», 1905, 230, 503; cited by Sweetman [147].
147. Sweetman M. D. — «Maine Agr. Expt. Sta. Bull.», 1936, 383.
148. Appleman C. O. — «Md. Agr. Expt. Sta. Bull.», 1912, 167.
149. Künke R. — «Am. Potato J.», 1950, 27, 59.
150. Pflug I. J., Brandt M. W., Isleib D. R. — «Mich. State Univ. Expt. Sta. Quart. Bull.», 1955, 38, No 1, 29.
151. Bettelheim F. A., Sterling C. — «Food Res.», 1955, 20, 71.
152. Bettelheim F. A., Sterling C. — «Food Res.», 1955, 20, 118.
153. Sterling C., Bettelheim F. A. — «Food Res.», 1955, 20, 130.
154. Pyke W. E., Johnson G. — «Am. Potato J.», 1940, 17, 1.
155. Whittenberger R. T., Nutting G. C. — «Food Res.», 1950, 15, 331.
156. Weckel K. G., Sharschmidt R. K., Rieman G. H. — «Food Technol.», 1959, 13, 456.
157. Personius C. J., Sharp P. F. — «Food Res.», 1939, 4, 299.
158. Personius C. J., Sharp P. F. — «Food Res.», 1939, 4, 469.
159. Sterling C. — «Food Res.», 1955, 20, 474.
160. Reeve R. M. — «Food Res.», 1954, 19, 323.
161. Reeve R. M., Notter G. K. — «Food Technol.», 1959, 13, 574.

162. Reeve R. M. — «Food Res.», 1954, 19, 333.
163. Potter A. L., Neel E. M., Reeve R. M., Hendel C. E. — «Am. Potato J.», 1959, 36, 444.
164. Cording J., Willard M. J. Jr. U. S. Patent 2 787 553 (1957).
165. Cording J. Jr., Willard M. J. Jr., Eskew R. K., Sullivan J. F. — «Food Technol.», 1957, 11, 236.
166. Harrington W. O., Olson R. L., Weston W. J., Belote M. L. — «Am. Potato J.», 1959, 36, 241.
167. Neel E. M., Potter A. L., Hendel C. E. — «Potato Chipper», 1959, 18, No 9, 46.
168. Eastern Utilization Research and Development Division, Agricultural Research Service, U. S. D. A., Report CA-E-17, April, 1959.
169. Spiruta S. L., Mackey A. — «J. Food Sci.», 1961, 26, 656.
170. Longree K. — «Food Technol.», 1950, 4, 98.
171. Harrington W. O., Olson R. L., McCready R. M. — «Food Technol.», 1951, 5, 311.
172. Reeve R. M. — «Food Res.», 1954, 19, 340.
173. Muller — Thurgau H. — «Landwirtsch. Jahrb.», 1882, 11, 751.
174. Kester E. B. In: «The Chemistry and Technology of Cereals». Под ред. S. A. Matz. Westport, Conn., Avi Publishing Co., 1959, p. 427.
175. Rao B. S., Murthy A. R. V., Subrahmanya R. S. — «Proc. Indian Acad. Sci.», 1952, 36B, 70.
176. Borasio L. — «Giorn. Riscicoltura», 1935, 25, 164; «Chem. Abstr.», 1935, 29, 7519.
177. Batcher O. M., Helmintoller K. F., Dawson E. H. — «Rice J.», 1956, 59, No 13, 4.
178. Dawson E. H., Batcher O. M., Little R. R. — «Rice J.», 1960, 65, No 5, 16.
179. Batcher O. M., Deary P. A., Dawson E. H. — «Cereal Chem.», 1957, 34, 277.
180. Halick J. V., Keneaster K. K. — «Cereal Chem.», 1956, 33, 315.
181. Hogan J. T., Planck R. W. — «Cereal Chem.», 1958, 35, 469.
182. Halick J. V., Kelly V. J. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 91.
183. Halick J. H., Beachell H. M., Stansel J. W., Kramer H. H. — «Cereal Chem.», 1960, 37, 670.
184. Pfahler P. L., Kramer H. H., Whistler R. L. — «Science», 1957, 125, 441.
185. Little R. R., Hilder G. B. — «Cereal Chem.», 1960, 37, 456.
186. Webb B. D., Beachell H. M., Halick J. V. Abstr. Am. Assoc. Cereal Chem., 48th Ann. Meeting, Minneapolis, 1963.
187. Tsai H. Y., Phillips A. T., Williams V. R. — «J. Agr. Food Chem.», 1960, 8, 364.
188. Phillips A. T., Williams V. R. — «J. Food Sci.», 1961, 26, 573.
189. Yasumatsu K., Fujita E. — «Cereal Chem.», 1962, 39, 364.
190. Hlynka I. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 378.
191. Little R. R., Hilder G. B., Dawson E. H. — «Cereal Chem.», 1958, 35, 111.
192. Little R. R., Hilder G. B. — «Cereal Chem.», 1960, 37, 475.
193. McCall E. R., Jurgens J. F., Hoffpauir C. L., Pons W. A. — Jr., Stark S. M., Jr., Cucullu A. F., Heinzelman D. C., Cirino V. O., Murray M. D. — «J. Agr. Food Chem.», 1953, 1, 988.
194. Little R. R., Dawson E. H. — «Food Res.», 1960, 25, 611.
195. Desikachar H. S. R., Subrahmanyan V. — «Cereal Chem.», 1961, 38, 356.
196. Roseman A. S. — «Food Technol.», 1958, 12, 464.
197. Roseman A. S., Deobald H. J. — «J. Agr. Food Chem.», 1959, 7, 774.
198. Mecham D. K., Kester E. B., Pence J. W. — «Food Technol.», 1961, 15, 475.
199. Roberts R. L., Potter A. L., Kester E. B., Keneaster K. K. — «Cereal Chem.», 1954, 31, 121.
200. Ferrel R. E., Pence J. W. — «Cereal Chem.», 1964, 41, 1.