

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2022 г. Л. А. Вассерман^{1, 3}, А. А. Папахин², А. В. Кривандин¹,
А. Г. Филатова³, З. М. Бородина², И. Г. Плащина¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов – филиал Федерального научного центра
им. В.М. Горбатова Российской академии наук, Люберцы, Московская обл., Россия

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: lwasserma@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

Приведены результаты исследований структуры, термодинамических и физико-химических свойств нормального кукурузного крахмала, подвергнутого механической обработке в шаровой мельнице в течение различных интервалов времени. Показано, что в процессе механической обработки происходит истирание и расщепление гранул крахмала, образование на их поверхности шероховатостей и трещин, увеличение гранул в размерах. В процессе обработки происходит разрушение кристаллических областей структуры, вплоть до их полного исчезновения после 8 ч обработки. Наблюдаемые изменения являются следствием разрушения структуры кристаллических ламелл амилапектина. Крахмал, подвергнутый механической обработке, характеризуется более низкими значениями температуры, энтальпии и уровня кооперативности процесса плавления. В то же время механически модифицированный крахмал обладает более высокими показателями водорастворимости, водопоглощения, ферментативной доступности по сравнению с нативным. Механическая обработка гранул крахмала в шаровой мельнице в течение различных промежутков времени может быть использована для модификации физико-химических свойств кукурузного крахмала в заданных пределах.

Ключевые слова: кукурузный крахмал, механическая обработка, структура, морфология, термодинамические параметры, дифференциальная сканирующая микрокалориметрия, водопоглощение, водорастворимость, ферментативная доступность.

DOI: 10.31857/S0207401X22020157

ВВЕДЕНИЕ

Крахмал – это наиболее распространенный возобновляемый биополимер, содержащийся в различных растениях (кукуруза, пшеница, рис, горох и др). Особенности строения и соотношение основных полисахаридов крахмала (амилоза и амилопектин) определяют как общую структуру крахмала, так и его физико-химические и функциональные свойства. Крахмалы разного ботанического происхождения и их модификаты широко применяются в различных областях промышленности как загустители, стабилизирующие и гелеобразующие агенты для производства продуктов пищевого и фармацевтического назначения, а также в качестве составляющих новых композиционных и биоразлагаемых материалов [1–4]. Наибо-

лее широко применяемым в промышленности является кукурузный крахмал, который составляет более 80% мирового рынка [5].

Для получения крахмалов с заданными свойствами используют биологические, химические и физические методы их модификации. В результате биологической модификации, а именно ферментативного гидролиза, возможно, например, получать крахмалы с пористой структурой. Химическая модификация позволяет изменять гидрофильные, эмульгирующие и вязкостные свойства крахмалов [6, 7]. Физическая модификация крахмалов имеет преимущества перед другими способами, так как процесс такой модификации является безотходным и в результате такой модификации получаются

крахмалы, безопасные для использования в пищевых и косметических продуктах [8].

Влияние механической обработки на свойства крахмалов различного ботанического происхождения широко изучаются (см., например, работы [8–11]). В процессе обработки крахмалов в шаровой мельнице в результате трения, столкновения, удара и других механических воздействий происходит изменение кристаллической структуры крахмалов, что приводит к изменению их физико-химических свойств, таких как, например, растворимость, ферментативная атакуемость, термические и морфологические характеристики и др. [8]. В результате такой обработки кристаллическая часть деградирует, а аморфная часть в крахмалах увеличивается, даже когда процесс происходит при комнатной температуре и без добавления воды или другого растворителя, например спирта [9]. Степень изменения свойств крахмалов зависит от способа механической обработки, оборудования, технологических параметров процесса (время, температура, частота воздействия) и других факторов.

В настоящее время является актуальным поиск различных путей модификации крахмалов с заданными свойствами. Одним из возможных способов модификации является предварительная механическая обработка крахмалов. Учитывая, что кукурузный крахмал, а именно крахмал с содержанием амилозы 22–24% — так называемый нормальный кукурузный крахмал, наиболее широко применяется в различных областях промышленности, является актуальным поиск возможных путей его модификации является актуальной задачей. Поэтому цель данного исследования состояла в изучении влияния времени механической обработки нормального кукурузного крахмала в шаровой мельнице на его физико-химические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МАТЕРИАЛЫ

В работе использовали нормальный кукурузный крахмал влажностью 24.4% с содержанием амилозы 24.4%, белка — 0.4% и золы — 0.1%, который был получен от Новлянского крахмало-паточного завода (Россия).

МЕТОДЫ

Механическая обработка крахмалов

Механическую обработку крахмала осуществляли на вибрационной шаровой мельнице в течение 8 ч с отбором образцов после 0, 2, 4, 6, 8 ч помола. Объем барабана мельницы — 100 см³. Использовали смесь шаров с диаметрами 15 мм ($m_1 = 3.2$ г) и 10 мм ($m_2 = 1.2$ г) при соотношении $m_1 : m_2 = 3.5 : 1$. Масса обрабатываемого крахмала была равна 100 г, соотношение масс шаров и крахмала — 10 : 1, ча-

стота вибрации активатора — 50 Гц, амплитуда колебаний — 1.5 мм.

Световая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия

Морфологию гранул нативного и подвергнутого механической обработке кукурузного крахмала определяли с помощью световой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Световая микроскопия. Определение формы и вида гранул крахмала осуществляли на микроскопе марки Leica DMLM (Germany). Образцы нативного и обработанного крахмала суспендировали в смеси глицерин : вода в соотношении 1 : 1 и затем помещали на предметное стекло. Анализ морфологии гранул крахмала проводили при 500-кратном увеличении микроскопа.

Сканирующая электронная микроскопия. Микрофотографии гранул крахмалов получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Mira 3 LMU производства компании Tescan (Чехия) при комнатной температуре в условиях высокого вакуума с ускоряющим напряжением в 500 В.

Рентгенодифракционный анализ

Рентгенодифракционное исследование крахмалов проводили в воздушно-сухом состоянии методом Брэгга–Брентано на дифрактометре HZG-4 производства компании Freiburger Präzisionsmechanik (Germany) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом и никелевого β -фильтра), как в работе [12].

Дифференциальная сканирующая микрокалориметрия

Термодинамические параметры плавления 0.3%-ных (по весу) водных дисперсий нативного крахмала и крахмала, подвергнутого механической обработке в течение различного времени, определяли с помощью метода высокочувствительной сканирующей микрокалориметрии (ДСК) на микрокалориметре ДАСМ-4 (Пушино, Россия). Измерения проводили в диапазоне температур 20–120°C при скорости нагревания 2°C/мин и постоянном давлении 2.5 МПа. Объем исследуемого образца в закрытой ячейке составлял 0.5 см³. Калибровку шкалы избыточной теплоемкости проводили с помощью эффекта Джоуля–Ленца для каждого эксперимента. Ранее было показано, что в данных условиях нет необходимости в учете термического запаздывания и продолжительности обработки образца в калориметрической ячейке [13]. В качестве раствора сравнения при измерении использовали деионизованную воду, полученную при помощи системы очистки воды Direct-Q3

(Millipore, France) с удельным сопротивлением $18.2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$ при температуре 25°C .

Средние значения термодинамических параметров плавления кристаллических ламелей крахмалов определяли из не менее чем трех параллельных измерений. Значение температуры плавления соответствовало максимуму пика теплоемкости на термограмме. Значение экспериментальной энтальпии плавления соответствовало площади под пиком кривой избыточной теплоемкости как функции температуры. Расчет молярной энтальпии плавления (ΔH_{cal}) проводили на ангидроглюкозный остаток (162 г/моль). Процесс плавления крахмалов в первом приближении можно считать квазиравновесным [12, 14], что дает возможность применять одностадийную модель плавления, в которой этот процесс описывается как равновесная реакция между нативным и расплавленным состояниями.

Определение интенсивности синего окрашивания (“синего” числа) йодных комплексов и содержания амилозы

“Синее” число и содержание амилозы в испытуемых образцах крахмала определяли по методике, описанной в работе [15].

Определение водоудерживающей способности и водорастворимости

Индексы водопоглощения и водорастворимости образцов нативного и подвергнутого механической обработке кукурузного крахмала определяли в соответствии с методикой, описанной Di-ор с соавт. [16].

Определение ферментативной атакуемости

Ферментативную атакуемость нативного и подвергнутых механической обработке образцов кукурузного крахмала оценивали путем определения степени гидролиза 5%-ной суспензии испытуемого крахмала в присутствии очищенной глюкоамилазы из *Asp. niger* (Optidex L-400, Du Pont, Danisco, USA) при дозировке фермента 20 ед. ГлС/г сухого вещества крахмала, $\text{pH} = 4.2$, температуре 50°C и продолжительности процесса 1 ч при постоянном перемешивании в соответствии с методикой, разработанной ранее [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Световая микроскопия и сканирующая электронная микроскопия были применены для определения изменений морфологии гранул нормального кукурузного крахмала, подвергнутых обработке в шаровой мельнице в зависимости от времени (рис. 1). В литературе показано, что сте-

пень разрушения гранул определяется условиями обработки, такими как время, температура, влажность, частота вибрации [18, 19].

Из микрофотографий световой микроскопии (рис. 1а–г) видно, что с увеличением времени обработки в шаровой мельнице гранулы крахмала увеличиваются в размерах, а часть гранул разрушается, и появляются их осколки (особенно это заметно при обработке в течение 8 ч). При этом в процессе обработки поверхность гранул изменяется и становится рыхлой. Видно, что для нативного крахмала наблюдается характерная картина двулучепреломления в виде “мальтийского креста”, что говорит о радиальной ориентации упорядоченных молекул амилопектина по отношению к поверхности гранулы (рис. 1а). В результате механической обработки “мальтийский крест” начинает исчезать, и в крахмале, обработанном в течение 8 ч , он полностью отсутствует (рис. 1б–г). Вероятно, в процессе механической обработки крахмалов происходит истирание и расщепление гранул крахмала, что сопровождается исчезновением “мальтийского креста”.

Из приведенных микрофотографий, полученных с использованием сканирующей электронной микроскопии (рис. 1д–з), видно, что гранулы нативного кукурузного крахмала характеризуются овальной или многогранной формой; поверхность гранул гладкая, без царапин, но со случайно распределенными углублениями или ямками очень малой глубины (лунками). При механической обработке в шаровой мельнице в течение 2 ч гранулы начинают разрушаться на маленькие гранулы, теряя овальную форму. Большинство гранул характеризуются многогранной формой, на их поверхности начинают появляться трещины и бороздки.

При дальнейшей обработке на поверхности гранул начинают увеличиваться дефекты и трещины, маленькие гранулы начинают слипаться и прилипать к большим гранулам. В результате размеры гранул увеличиваются. С увеличением времени обработки доля маленьких гранул уменьшается, что коррелирует с литературными данными [10, 18, 19]. Наиболее существенные изменения в морфологии гранул наблюдаются при максимальной обработке в течение 8 ч — гранулы характеризуются потерей гладкости поверхности и становятся шероховатыми (рис. 1з). Количество дефектов в гранулах увеличивается, поврежденные гранулы группируются вместе и прилипают к поверхности более крупных гранул. В результате в крахмале присутствуют гранулы нерегулярной кубической формы с шероховатой поверхностью, в основном характеризующиеся большими размерами. Вероятно, в зависимости от времени механической обработки существует два этапа растрескивания и реструктурирования гранул крахмала: в начале механиче-

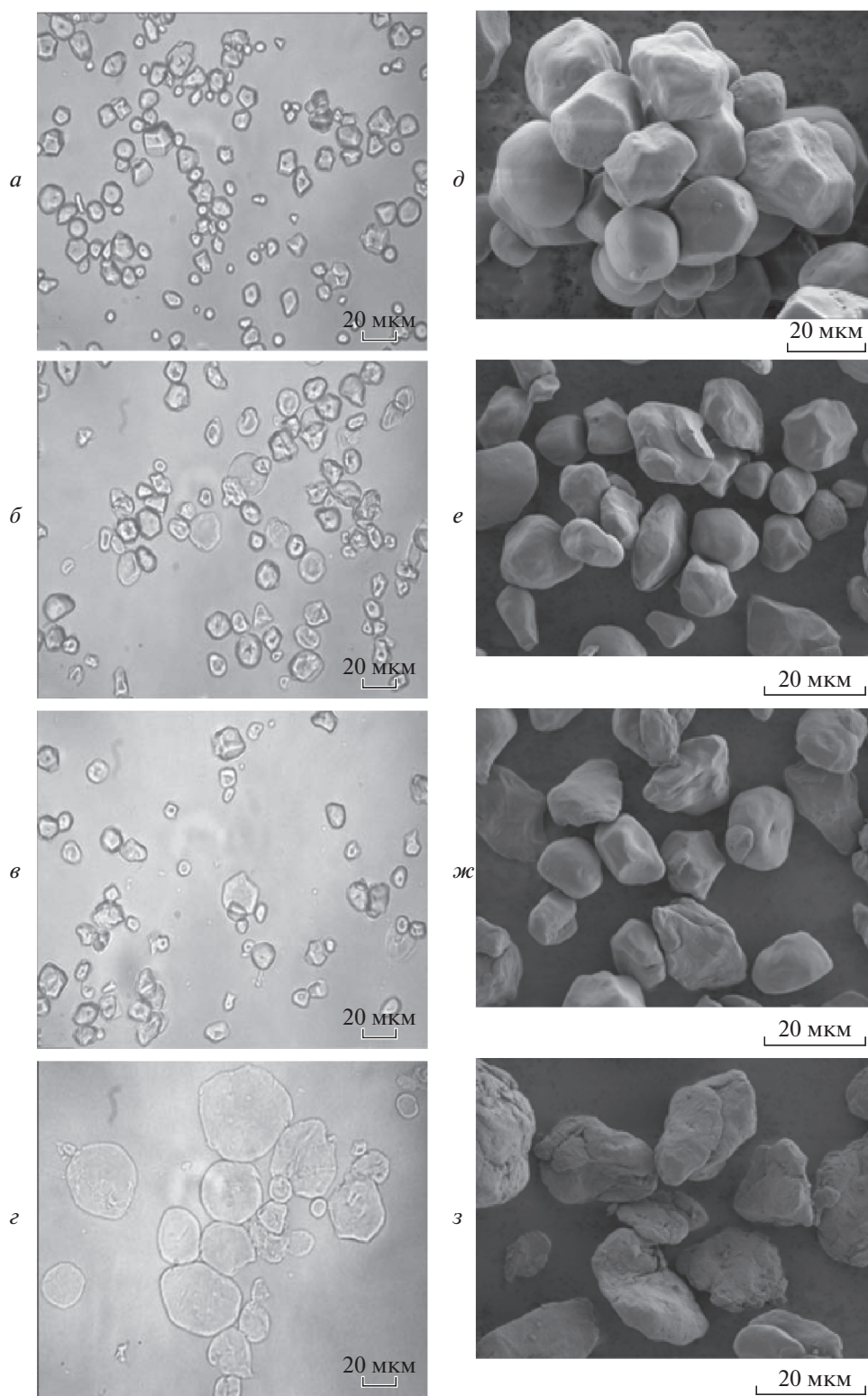


Рис. 1. Фотографии гранул нативного (*а, д*) и размоленного кукурузного крахмала в течение различного времени, полученные с помощью световой (*б–г*) и сканирующей электронной (*е–з*) микроскопий. Время обработки: 2 ч (*б, е*), 4 ч (*в, ж*), 8 ч (*г, з*).

ской обработки происходит разрушение гранул на мелкие фрагменты, и затем с увеличением времени обработки крошечные фрагменты крахмальных гранул либо объединяются в новые гранулы, либо присоединяются к имеющимся гранулам, при этом их размер возрастает [10, 18].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образца нативного кукурузного крахмала (кривая 1) и крахмала, обработанного в шаровой мельнице в течение 2, 4, 6 и 8 ч (кривые 2, 3, 4 и 5 соответственно). Из этого рисунка (кривая 1) видно, что исходный крахмал имеет характерную для кукурузного крахмала аморфно-кристаллическую структуру, кристаллическая часть которой, как следует из положения дифракционных линий, представлена А-формой полиморфной структуры [20, 21]. Степень кристалличности этого крахмала, рассчитанная по рентгенодифракционным данным, составляет ~30%.

В результате обработки в шаровой мельнице интенсивность дифракционных пиков кристаллической части крахмала уменьшается, причем уменьшается тем больше, чем больше время такой обработки (рис. 1, кривые 2–5). Следовательно, при обработке крахмала в шаровой мельнице происходит разрушение его кристаллических областей. Положение дифракционных пиков кристаллической части крахмала при этом не изменяется (рис. 1, кривые 1–4), и, соответственно, кристаллическая форма этой части крахмала при обработке в шаровой мельнице остается прежней (А-форма).

После обработки крахмала в шаровой мельнице в течение 8 ч все дифракционные пики, соответствующие его кристаллической части, исчезают и крахмал становится полностью рентгеноаморфным (рис. 1, кривая 5). Термин “рентгеноаморфный” применительно к какому-либо веществу означает, что это вещество является либо аморфным, либо состоит из кристаллитов, которые имеют столь малый размер и/или настолько сильно искаженную кристаллическую структуру, что для них не наблюдаются дифракционные пики, присущие более крупным кристаллитам этого вещества.

Таким образом, данные рентгеновской дифракции (рис. 1, кривые 1–5) показывают, что механическая обработка в шаровой мельнице кукурузного крахмала вызывает разрушение его кристаллических областей, в результате которого эти области становятся либо аморфными, либо столь сильно изменяются (а также, возможно, становятся при этом и менее упорядоченными), что дифракционные пики, присущие кристаллической части нативного крахмала, полностью исчезают. Эти результаты коррелируют с литературными данными [9, 22].

Термодинамические параметры плавления и термограммы плавления водных дисперсий на-

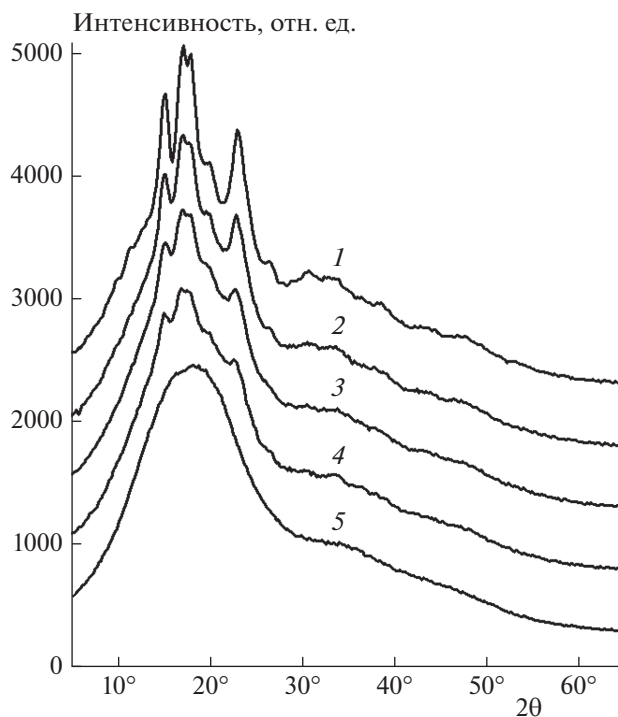


Рис. 2. Дифрактограммы нативного (1) и подвергнутого механической обработке в течение 2 (2), 4 (3), 6 (4) и 8 ч (5) кукурузного крахмала. Дифрактограммы 1, 2, 3 и 4 сдвинуты вверх по оси ординат на 2000, 1500, 1000 и 500 ед. интенсивности соответственно.

тивного и подвергнутого механической обработке в течение различного времени нормального кукурузного крахмала приведены на рис. 3 и в табл. 1. Термограмма нативного нормального кукурузного крахмала, полученная методом ДСК, является типичной для этого крахмала [13, 23]. На ДСК-термограммах (рис. 3а–г) наблюдаются два пика, первый из которых соответствует плавлению кристаллических ламелл амилопектина, а второй – диссоциации амилозо-липидного комплекса [13, 23].

Механическая обработка приводит к уменьшению термодинамических параметров плавления (температуры, энтальпии) кристаллических ламелл амилопектина кукурузного крахмала (табл. 1). Причем увеличение времени обработки крахмала сопровождается большим уменьшением значений температуры и энтальпии плавления кристаллических ламелл амилопектина по сравнению с соответствующими значениями для нативного кукурузного крахмала, что сопровождается уширением пика плавления на ДСК-термограммах и, соответственно, увеличением разности температур начала и окончания процесса желатинизации (ΔT). Увеличение значения ΔT с возрастанием времени обработки может указывать на понижение уровня кооперативности процесса плавления

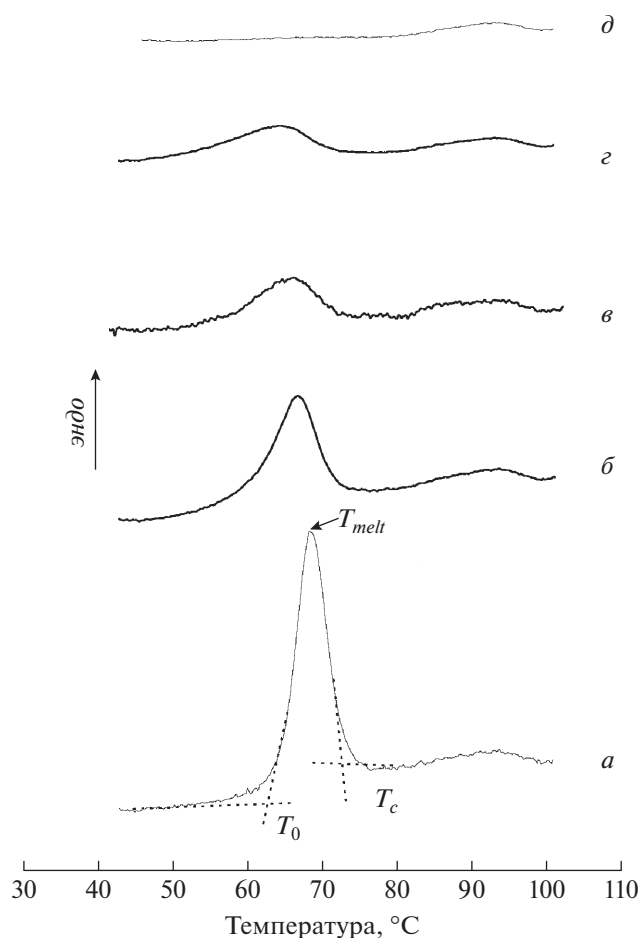


Рис. 3. ДСК-термограммы плавления 0.3%-ных (в/в) водных дисперсий нативного (а) и подвергнутого механической обработке кукурузного крахмала в течение 2 (б), 4 (в), 6 (г) и 8 ч (д); T_{melt} — температура плавления амилопектина, T_0 и T_c — температуры начала и конца желатинизации соответственно.

кристаллических ламелей, а также на увеличение гетерогенности гранул крахмала каждого образца в процессе механической обработки [24, 25].

Как видно из приведенных данных, значения температуры и энтальпии диссоциации амилозо-липидных комплексов практически одинаковы для всех исследуемых образцов и не зависят от времени обработки (табл. 1). Следовательно, обработка при исследуемых условиях на шаровой мельнице не затрагивает амилозо-липидный комплекс кукурузного крахмала.

Таким образом, механическая обработка в шаровой мельнице кукурузного крахмала в исследуемых условиях приводит к нарушению структуры кристаллических ламелей амилопектина, при этом полное разрушение кристаллических структур наблюдается при восьми часовой обработке. Этот эффект сопровождается полным отсутствием первого пика плавления на ДСК-термограмме (рис. 3д). По всей видимости, в процессе механической обработки происходит превращение гетерогенной матрицы крахмальных гранул в гомогенную за счет разрушения кристаллических ламелей [26, 27].

Хорошо известно, что значение “синего” числа связано с взаимодействием крахмала и йода, которое является характерной реакцией для полисахаридов. Причем полисахариды крахмала при взаимодействии с йодом дают реакцию разного цвета, а именно — при взаимодействии йода с амилозой наблюдается интенсивное синее окрашивание, а в случае амилопектина красновато-фиолетовый цвет, который менее интенсивный, чем синий. Показано, что механическая обработка некоторых крахмалов приводит к увеличению содержания амилозы вследствие нарушения $\alpha(1-6)$ -связей амилопектина и образованию линейных молекул с меньшей молекулярной массой [25, 28]. В табл. 2 приведены значения “синего” числа и рассчитанное кажущееся содержание амилозы в исследуемых образцах кукурузного крахмала. Из приведенных данных видно, что механическая обработка на шаровой мельнице сопровождается незначительным увеличением значения “синего” числа и, соответственно, содержания амилозы с возрастанием времени механической

Таблица 1. Термодинамические параметры плавления нативного и подвергнутого механической обработке кукурузного крахмала

Время обработки, ч	T_{melt} , °C	ΔH_{cal} , кДж/моль	$\Delta T = T_0 - T_c$	T_{aml} , °C	ΔH_{aml} , кДж/моль
0	68.1 ± 0.2	4.0 ± 0.6	9.9	92.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1
2	66.8 ± 0.2	2.0 ± 0.4	15.0	92.7 ± 0.0	0.5 ± 0.1
4	65.7 ± 0.2	1.3 ± 0.3	16.0	92.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1
6	64.4 ± 0.1	1.1 ± 0.3	23.0	92.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1
8	—	—	—	92.7 ± 0.0	0.3 ± 0.0

Примечание: T_{melt} и ΔH_{cal} — температура и экспериментальная молярная энтальпия плавления кристаллических ламелей; T_{aml} и ΔH_{aml} — температура и энтальпия диссоциации амилозо-липидного комплекса; T_0 и T_c — температура начала и окончания желатинизации.

Таблица 2. Значение “синего” числа и кажущееся содержание амилозы в нативном и подвергнутом механической обработке кукурузном крахмале

Время обработки, ч	“Синее” число	Содержание амилозы, %
0	2.41	20.1
2	2.42	20.2
4	2.43	20.3
6	2.43	20.3
8	2.45	20.5

обработки. Таким образом, примененные условия обработки практически не влияют на изменение содержания амилозы в исследуемых крахмалах.

Нативные крахмалы не растворяются в холодной воде, что обусловлено их частично кристаллической структурой. Водорастворимость и водопоглощающая способности кукурузного крахма-

ла возрастают с увеличением продолжительности механической обработки (рис. 4а), причем резкое увеличение указанных показателей происходит в период от 6 до 8 ч обработки. С увеличением времени обработки в большей степени происходит разрушение гранул крахмала, а также в большей степени нарушаются водородные связи двойных спиралей амилопектина. При этом освобождается больше гидроксильных групп, которые связываются с водой, что и сопровождается увеличением водорастворимости и водопоглощающей способности крахмала. Таким образом, в процессе механической обработки на шаровой мельнице происходит разрушение кристаллических областей амилопектина, что приводит к увеличению индексов водорастворимости и водопоглощения в холодной воде по сравнению с нативным крахмалом [24, 25].

На рис. 4б приведена зависимость степени гидролиза глюкоамилазой от времени механической обработки кукурузного крахмала. Из приведенной зависимости видно, что степень гидролиза возрастает с увеличением времени обработки, причем с ростом продолжительности механической обработки до 8 ч степень гидролиза возрастает в 2.3 раза по сравнению с необработанным крахмалом. Таким образом, в результате разрушения кристаллической области амилопектина вследствие механической обработки происходит активация процесса низкотемпературной биоконверсии нативного кукурузного крахмала. Этот факт представляет особый интерес при разработке новых способов получения модифицированных крахмалов в результате ферментатического гидролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе механической обработки нормального кукурузного крахмала в шаровой мельнице происходит изменение его физико-химических свойств, причем чем больше время обработки, тем более существенно изменяются его физико-химические свойства. Механическая обработка в шаровой мельнице вызывает разрушение гранул нормального кукурузного крахмала и кристаллической области амилопектина, что сопровождается повышением показателей водорастворимости и водопоглощения крахмала, а также степени гидролиза крахмала глюкоамилазой с увеличением времени его обработки. Таким образом, с помощью механической обработки на шаровой мельнице можно модифицировать физико-химические свойства крахмала в заданных пределах.

Работа выполнена в рамках государственных заданий по темам №№ 0084-2014-0005 (регистрационный номер 01201253307) и 0082-2018-0006 (регистрационный номер AAAA-A-18-118020890097-1).

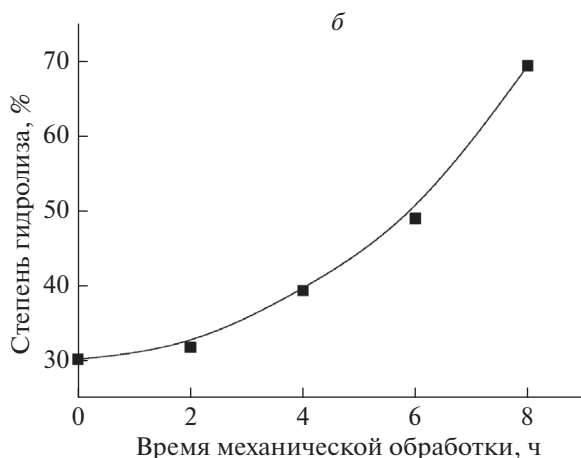
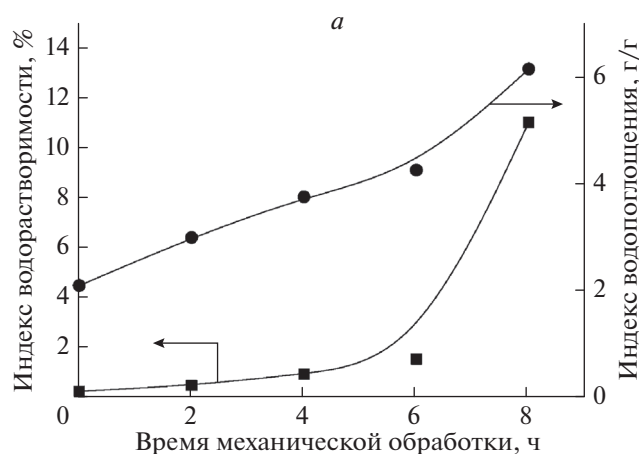


Рис. 4. Изменение индексов водорастворимости (а, ▲) и водопоглощения (а, ●), а также степени гидролиза (б) кукурузного крахмала в зависимости от времени механической обработки в шаровой мельнице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев А.И., Шилкина Н.Г., Вассерман Л.А., Шиллов С.И., Staroszczyk H.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. С. 71.
2. *Асеева Р.М., Сахаров П.А., Сахаров А.М.* // Хим. физика. 2009. Т. 28. С. 89.
3. *Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. С. 39.
4. *Жорина Л.А., Кузнецова О.П., Роговина С.З. и др.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. С. 74.
5. *Jobling S.* // Curr. Opin. Plant. Biol. 2004. V. 7. P. 210.
6. *Zhang B., Cui D., Liu M. et al.* // Intern. J. Biol. Macromol. 2012. V. 50. P. 250.
7. *Tharanathan R.N.* // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2005. V. 45. P. 371.
8. *Kaur B., Ariffin F., Bhat R., Karim A.A.* // Food Hydrocoll. 2012. V. 26. P. 398.
9. *Anzai M., Hagiwara T., Watanabe M., Komiyama J., Suzuki T.* // J. Food Eng. 2011. V. 104. P. 43.
10. *Shi L., Cheng F., Zhu Pu-X., Lin Y.* // Starch-Stärke. 2015. V. 67. P. 772.
11. *Wu Y., Chen Z., Li X., Wang Z.* // LWT-Food Sci. Technol. 2010. V. 43. P. 492.
12. *Wasserman L.A., Papakhin A.A., Borodina Z.M. et al.* // Carbohydr. Polym. 2019. V. 212. P. 260.
13. *Andreev N.R., Kalistratova E.N., Wasserman L.A., Yuryev V.P.* // Starch-Stärke. 1999. V. 50. P. 422.
14. *Вассерман Л.А., Кривандин А.В., Филатова А.Г. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. P. 63.
15. *Madeneni M.N., Faiza S., Ramaswamy R., Guha M., Pullabhatla S.* // Starch-Stärke. 2011. V. 63. P. 570.
16. *Diop C.I.K., Li H.L., Xie B.J., Shi J.* // Starch-Stärke. 2011. V. 63. P. 96.
17. *Папахин А.А., Бородин З.М., Лукин Н.Д., Гулакова В.А., Маннова И.Г.* // Хранение и переработка сельхозсырья. 2014. № 4. С. 14.
18. *Liu T.Y., Ma Y., Yu S.F., Shi J., Xue S.* // Innovat. Food Sci. Emerg. Technol. 2011. V. 12. P. 586.
19. *Zhang Y., Huang Z., Yang C. et al.* // Starch-Stärke. 2013. V. 65. P. 461.
20. *Zobel H. F.* // Methods in Carbohydrate Chemistry. V. 4 / Ed. Whister R.L. N.Y.: Acad. Press, 1964. P. 109.
21. *Buléon A., Colonna P., Planchot V., Ball S.* // Intern. J. Biol. Macromol. 1998. V. 23. P. 85.
22. *Huang Z., Lu J., Li X., Tong Z.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 68. P. 128.
23. *Вассерман Л.А., Филатова А.Г., Хатеев Э.Б., Гольдштейн В.Г., Плащина И.Г.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 2. С. 74.
24. *Li E., Dhital S., Hasjim J.* // Starch-Stärke. 2014. V. 66. P. 15.
25. *Moraes J., Alves F.S., Franco C.M.L.* // Starch-Stärke. 2013. V. 65. P. 200.
26. *Kuo W.Y., Lai H.M.* // Carbohydr. Polym. 2007. V. 69. P. 544.
27. *Garcia V., Colonna P., Bouchet B., Gallant D.J.* // Starch-Stärke. 1997. V. 49. P. 171.
28. *Tang H., Mitsunaga T., Kawamura Y.* // Carbohydr. Polym. 2005. V. 59. P. 11.