

## Kraskmolo cheminis ir fizikinis modifikavimas. Apžvalga

**D. Simanavičiūtė**

*Kauno technologijos universitetas*

*Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva*

*El. paštas deimante.simanaviciute@ktu.edu*

**crossref** <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.66.1.12357>

*Gauta 2015 m. vasario 3 d.; priimta spaudai 2015 m. balandžio 15 d.*

Gamtinis krakmolas (Kr) yra agrokultūrinė žaliava, naudojama daugeliui maisto ir pramonės produktų gaminti. Tai grūdėti milteliai, kurių forma priklauso nuo amilozės ir amilopektino santykio. Iširta, kad modifikuojant krakmolą galima padidinti teigiamas krakmolo savybes ir pašalinti trūkumus. Modifikuojant krakmolą galima sukurti naujus krakmolo darinius, pasižyminčius naujomis funkcinėmis savybėmis. Visa tai apibendrina gerai žinomus ir dabartinius krakmolo modifikavimo metodus, apimančius dvi pagrindines sritis – cheminį ir fizikinį modifikavimą. Oksidacija, eterinimas, esterinimas, rūgštinė hidrolizė, tinklinimas – tai keletas dažniausiai taikomų cheminio modifikavimo metodų. Fizikinis modifikavimas atliekamas dekstrinizacija, giliai užšaldant, kontroliuojamu momentinio slėgio kritimu, mechanine aktyvacija rutuliniame malūne, apdorojant impulsiniu elektriniu lauku, termine inhibicija ir t. t. Be to, cheminiai metodai gali būti sujungti su fizikiniais – tai cheminė modifikacija veikiant mikrobangomis, radiacija ar ekstruzija. Modifikuojant krakmolą ne tik sumažėja retrogradacija, gelio sinerezė ir kleisterio stingimo tendencijų, bet ir pagerėja kleisterio skaidrumas ir blizgesys, kleisterio ir gelio tekstūra, plėvelių sudarymas ir adhezija.

**Reikšminiai žodžiai:** krakmolas, cheminis modifikavimas, fizikinis modifikavimas.

### Įvadas

Pastaruoju metu gamtinį krakmolą pritaikyti vis patraukliau dėl jo bioskaidumo savybių. Siekiant išplėsti krakmolo panaudojimo galimybes ir pagerinti jo savybes, atliekamas cheminis ir fizikinis modifikavimas. Be to, gali būti vienu metu taikomi keli skirtingi cheminiai metodai arba cheminiai metodai gali būti sujungti su fizikiniais – tai cheminė modifikacija veikiant mikrobangomis, radiacija ar mechaniniu poveikiu.

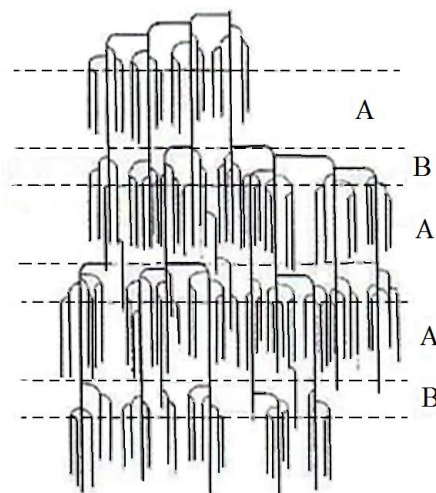
Modifikuojant krakmolą, pakeičiamos jo technologinės savybės. Jo, kaip produkto, esmė išlieka tokia pati. Modifikuotas krakmolas yra pripažintas kaip fiziologinis maisto priedas, tirštinantis, stabilizuojantis maistą ir išlaikantis tam tikrą jo konsistenciją. Be to, krakmolas naudojamas farmacijoje, tekstilėje, alkoholiu paremto kuro ir klijų gamyboje. Naujos jo panaudojimo galimybės apima bioskaidžias pakavimo ir termoplastines medžiagas, pasižyminčias pagerintomis mechaninėmis savybėmis.

Šiame straipsnyje siekiama apžvelgti jau žinomus ir naujausius krakmolo cheminio ir fizikinio modifikavimo metodus.

### 1. Krakmolo sudėtis ir savybės

Gamtinis krakmolas yra dviejų polisacharidų – linijinių makromolekulių amilozės ir šakotų makromolekulių amilopektino mišinys. Amilozės makromolekulės sudarytos iš  $\alpha$ -D-gliukopiranozės likučių, sujungtų tarpusavyje  $\alpha$ -1,4-glikozidiniais ryšiais. Amilopektino šoninės grandinės prijungtos  $\alpha$ -1,6-glikozidiniais ryšiais. Amilopektino molekulės gali išsidėstyti tiek amorfinėse, tiek kristalinėse srityse [1]. Amorfinėse srityse (1 pav., B) išsidėsčiusios

išsišakojusios grandinės dalys, kristalinėse – lygiagrečiai išsidėsčiusios grandinės dalys (1 pav., A). Taip pat gali egzistuoti iš dalies kristalinė sritis. Amilozės makromolekulės daugiausia vyrauja amorfinėse srityse ir sudaro apie 25–50 % krakmolo grūdėlio tūrio.



**1 pav.** Amilopektino struktūros modelis. A – kristalinės sritys, B – amorfinės sritys [1]

Tarp krakmolo makromolekulių susidaro daug vandenilinių ryšių, todėl krakmolo grūdėliai netirpsta šaltame vandenyje ir organiniuose tirpikliuose. Šildant krakmolas kleisterizuoja ir sudaro klampus koloidinius tirpalus – krakmolo kleisterius [2]. Krakmolo kleisteriai nestabilūs ir saugant keičiasi, taip išsiskiria netirpus gelis. Šis reiškinys vadinamas retrogradacija. Ji vyksta asocijuojant amilozės makromolekulėms. Krakmolo granulės gali brinkti ne tik šildant. Veikiant šarmams ir

kai kurių metalų druskoms ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ir kt.), krakmolo grūdėliai gali brinkti jau kambario temperatūroje. Keičiant reagentų koncentraciją, galima reguliuoti krakmolo granuliu brinkimo greitį.

Norint pakeisti krakmolo savybes ir išplėsti panaudojimo galimybes, jis modifikuojamas. Daugeliu atvejų gauti modifikuoti dariniai yra naudojami ne tik maisto pramonėje, pavyzdžiui, krakmolo alkilesteriai naudojami tekstilės apdailoje; krakmolo acetatas, tirpus šaltame vandenyje, naudojamas popieriaus ir tekstilės pramonėje; krakmolo alkoksidoformatai ir fosfatai yra veiksmingi rišamieji agentai (1 lent.). Karbosimetilkrakmolo dariniai, nepaisant mažo pakeitimo laipsnio, lengvai tirpsta vandenyje ir suformuoja suspensijas, pasižyminčias didele klampa [3].

**1 lentelė.** Modifikuoto krakmolo savybės ir panaudojimas [3]

| Modifikavimo būdas               | Prie -OH grupės prijungiami pakaitai | Savybės<br>Panaudojimas                                                               |
|----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Kleisterizacija                  | –                                    | Dispersiškumas šaltame vandenyje<br>Maisto pusfabrikačių gamyba                       |
| Terminė destrukcija              | –                                    | Balti ir geltoni dekstrinai<br>Kepinių gamyba                                         |
| Anijoninė substitucija           | karboksimetil-,<br>fosfat-           | Stabilumas užšaldant ir vėl atšildant<br>Užšaldomų produktų gamyba                    |
| Katijoninė substitucija          | ketvirtinė amonio-                   | Žemesnė kleisterio susidarymo temperatūra<br>Popieriuje esančių pigmentų sulaukymas   |
| Hidroksipropilinimas             | hidroksipropil-                      | Stabilizuojantis agentas<br>Apdorotų maisto produktų, saldinių gamyba                 |
| Tinkinimas                       | epoksi-                              | Granulės stabilumas, atsparumas retrogradacijai<br>Sriubų, pudingų, kepinų gamyba     |
| Oksidacija                       | diformil- arba<br>dikarboksi-        | Gali būti tinklinami su amino ir imino grupių turinčiais junginiais<br>Odų rauginimas |
| Rūgštinė ar fermentinė hidrolizė | gliukozidinių ryšių<br>skaitymas     | Mažesnė molekulinė masė<br>Konditerija                                                |
| Kopolimerizacija                 | vinil-, akril-                       | Bioskaidumas, plėvelių sudarymas<br>Bioskaidžių plėvelių sudarymas                    |
| Modifikavimas dviem būdais       | –                                    | Įvairios savybės<br>Kepinių, šaldytų maisto produktų, salotų padažų gamyba            |

Per pastaruosius kelis dešimtmečius krakmolas buvo modifikuotas įvairiausiais metodais, kad būtų pasiektos norimos funkcinės savybės, pritaikomos daugelyje pramonės sričių. Yra pagrindinės dvi krakmolo modifikavimo rūšys: cheminė ir fizikinė.

Krakmolo cheminis modifikavimas gali būti atliekamas vykdamas reakcijas:

- 1) su sausomis arba pusiau sausomis krakmolo granulėmis;
- 2) krakmolo grūdėlių suspensijoje;
- 3) skystoje dispersinėje sistemoje arba tirpale.

## 2. Krakmolo cheminis modifikavimas

Cheminis modifikavimas dažniausiai atliekamas vykstant rūgštinės hidrolizės, oksidacijos, tinklinimo, eterinimo ir esterinimo reakcijoms. Be to, per pastaruosius metus atrasta naujų krakmolo cheminio modifikavimo būdų: krakmolo ir alkenilo keteno dimero hidrofofinė sąveika [8], krakmolo esterinimas hidroksicinamono rūgštimi [9], krakmolo oksidacija ozonu [10–12] ir t. t.

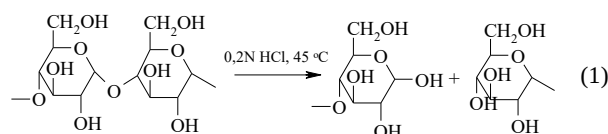
Chemiškai krakmolas modifikuojamas reagentais, galinčiais reaguoti su amilozės ir amilopektino hidroksigrupėmis [4]. Cheminio modifikavimo dydį apibūdina pakeitimo laipsnis (PL), parodantis pakeistų hidroksigrupių skaičių viename gliukopiranozės likutyje (GPL). GPL turi tris hidroksigrupes, todėl PL gali kisti nuo 0 iki 3 [5]. Teigiama [6], kad krakmolo ir celiuliozės hidroksigrupių aktyvumas yra skirtingas, o pakaitų pasiskirstymas GPL priklauso nuo modifikavimo sąlygų ir pakaito prigimtės.

Modifikuojant krakmolą ne tik sumažėja retrogradacija, kleisterio stingimo tendencijos ir gelio sinerezė, bet ir pagerėja kleisterio skaidrumas ir blizgesys, pastos ir gelio tekstūra, plėvelių sudarymas ir adhezija [7].

### 2.1. Rūgštinė hidrolizė

Rūgštinė hidrolizė sumažina krakmolo molekulinę masę ir polimerizacijos laipsnį. Paveikus bulvių krakmolą 0,2 N HCl 45 °C temperatūroje, jo polimerizacijos laipsnis sumažėja nuo 1630 iki 990.

Rūgštis sukelia gliukozidinių ryšių hidrolizę krakmolo makromolekulėje (1 lygtis), todėl didėja krakmolo tirpumas karštame vandenyje [13].



Vandenyje disperguoto krakmolo  $\alpha$ -1,4-gliukozidiniai ryšiai yra labiau jautrūs rūgšties poveikiui nei  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniai ryšiai. Tačiau krakmolo granulėje  $\alpha$ -1,4-gliukozidiniai ryšiai daugiausia vyrauja kristalinės srityse, todėl šiuo atveju  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniai ryšiai tampa labiau prieinami rūgšties poveikiui. Tai leidžia manyti, kad rūgštinė hidrolizė vyksta dviem etapais [13]:

a) pradžioje atakuojamos amorfinės sritys, kuriose daugiausia vyrauja amilopektino  $\alpha$ -1,6-gliukozidiniai ryšiai;

b) lėtai atakuojami amilozės ir amilopektino  $\alpha$ -1,4-gliukozidiniai ryšiai.

Vykstant rūgštinei hidrolizei, yra gaunami krakmolo nanokristalai. Daugelyje straipsnių minima, kad šis procesas susideda iš dviejų stadijų [14]:

- ✓ 5 % krakmolo suspensijos hidrolizavimo 2,2 N HCl išlaikant 15 dienų [15];
- ✓ proceso optimizavimo  $H_2SO_4$  [16]: atitinkamas kiekis krakmolo granulių, kuriose yra 14,69 % rūgšties, sumaišomas su tam tikru tūriu 3,16 M  $H_2SO_4$  ir nuolat maišoma 100 aps./min greičiu 40 °C temperatūroje.

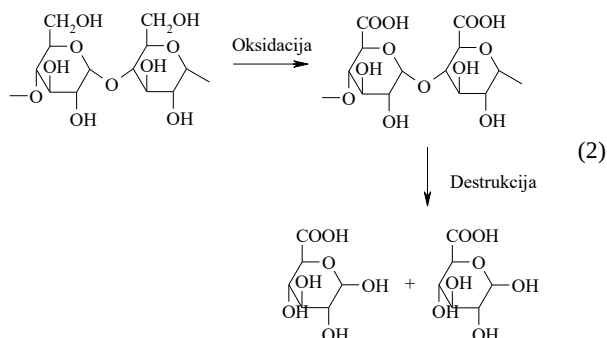
Po 5 dienų suspensija nuosekliai plaunama distiliuotu vandeniu iki neutralios terpės, centrifuguojama 10 min 1000 aps./min greičiu centrifugoje. Neutralizavus suspensiją, ji toliau veikiama 2 min 13000 aps./min greičiu homogenizatoriumi, kad išsiskaidytų susidarę agregatai ir būtų gauta stabili suspensija.

Ištirus rūgštimi modifikuoto ryžių krakmolo fizikomechanines savybes [17], nustatyta, kad didesnę įtaką PL ir klampai turi rūgšties koncentracija nei hidrolizės laikas.

## 2.2. Oksidacijos reakcijos

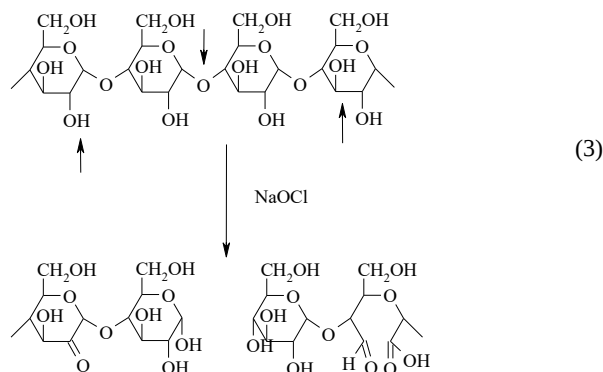
Krakmolas oksiduojamas naudojant įvairius agentus, pavyzdžiui: NaClO,  $H_2O_2$ ,  $NaClO_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , perjodatą ir persulfatą. Daugiausia oksiduoto krakmolo sunaudojama popieriaus ir tekstilės pramonėje. Be to, jo panaudojimas maisto pramonėje vis labiau auga dėl oksiduoto krakmolo tirpalo mažos klampos, didelio stabilumo, grynumo ir rišamųjų savybių. Maisto pramonei oksiduotas krakmolas ruošiamas vykdant krakmolo reakciją su NaClO. Balinimo agentai:  $H_2O_2$ ,  $CH_3CO_3H$ ,  $KMnO_4$  ir  $NaClO_2$ , taip pat naudojami maisto pramonei skirtam oksiduotam krakmolui gauti. Tačiau, norint pakeisti krakmolo savybes, jų kiekis, naudojamas reakcijoje, yra labai nedidelis [18].

Vykstant oksidacijai mažėja krakmolo makromolekulės molekulinė masė. Polimerinės grandys gali skilti oksiduojant hidroksimetilines grupes iki karboksilinių grupių ir toliau vykstant krakmolo makromolekulės destrukcijai (2 lygtis) [13]:



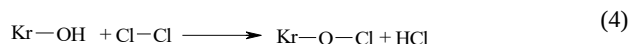
Kai vyksta oksidacija esant C-2, C-3 ir C-6 atomams, krakmolo savybės gali būti stipriai pakeistos, nes prie šių atomų prisijungusios hidroksigrupės. Krakmolo reakcija

su NaClO skatina polimerinių grandžių skilimą ir hidroksigrupių oksidaciją iki karbonilinių ir karboksigrupių (3 lygtis) [18]:

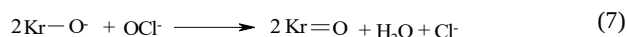
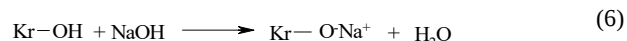


Terpės pH turi didelę įtaką krakmolo reakcijos su NaClO greičiui. Reakcija vyksta greičiausiai, kai  $pH \approx 7$ , ir labai lėtai, esant  $pH$  vertei 10. Siūlomos kelios hipotezės, skirtos reakcijos greičio skirtumams, vykdant reakciją rūgščioje, neutralioje ir šarminėje terpėje, paaiškinti [18].

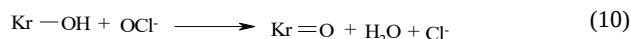
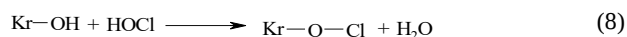
1. Rūgštinėje terpėje krakmolo oksidacija vyksta dviem stadijomis (4 ir 5 lygtis). Iš hipochlorito susidaręs chloras reaguoja su krakmolo hidroksigrupėmis, jos suoksidinamos iki ketogrupių. Protonai (vandenilio atomai) atpalaiduojami abiejose reakcijose. Tačiau rūgštinėje terpėje egzistuoja perteklinis protonų kiekis, kuris trukdo protonų atpalaidavimo procesui, taigi reakcijos greitis sumažėja:



2. Šarminėje terpėje krakmolas ir hipochloritas įgyja neigiamo ženklo krūvį. Du neigiamo krūvio jonai atstumia vienas kitą, dėl to didėjant pH vertei reakcijos greitis mažėja (6–7 lygtys):

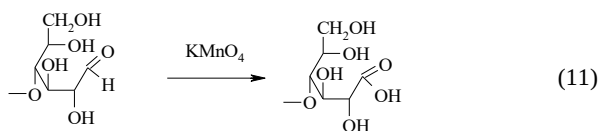


3. Neutralioje silpnai rūgštinėje ar silpnai šarminėje terpėje krakmolas krūvio neįgyja, o hipochloritas yra daugiausia nedisocijuotos hipochlorito rūgšties formos. Krakmolo reakcija su hipochlorito rūgštimi vyksta lengvai, susidaro oksiduotas krakmolas (8–10 lygtys):

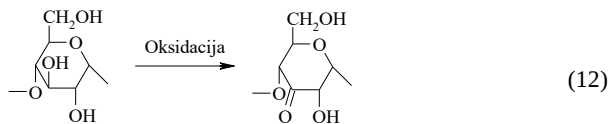


Kaip minėta, gali vykti ne tik krakmolo makromolekulės grandžių skilimo reakcijos, bet ir kitos oksidacijos reakcijos:

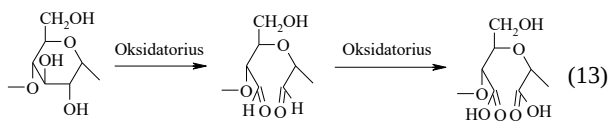
a) redukcinių aldehidinių grupių oksidacija iki karboksilinių grupių (11 lygtis) [13]. Kaip oksidatoriai gali būti panaudoti  $Cu(OH)_2$ ,  $KMnO_4$ :



b) antrinių krakmolo hidroksigrupių oksidacija iki ketono grupių (12 lygtis). Ši reakcija parodyta esant C-3 atomui, prie kurio prisijungusios hidroksigrupės [13]:



c) 2,3-glikolinių ryšių oksidacija iki dialdehidinių ir dikarboksilinių ryšių (13 lygtis) [13]:

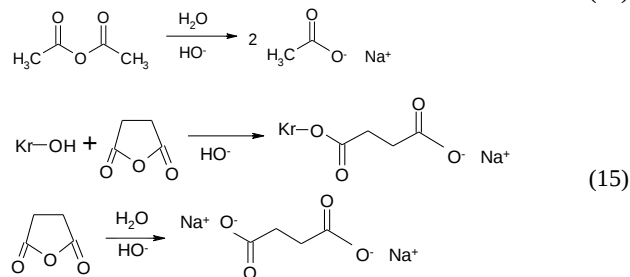
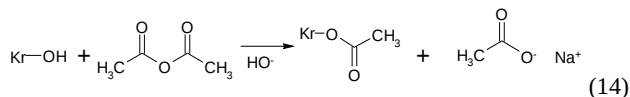


Oksiduoto krakmolo vandeninės suspensijos pasižymi mažesne klampa, priklausančia nuo oksidacijos laipsnio, ir turi žemesnę gelio susidarymo temperatūrą nei gamtinio krakmolo vandeninės suspensijos. Vandeninė suspensija skaidresnė už nemodifikuoto krakmolo [13].

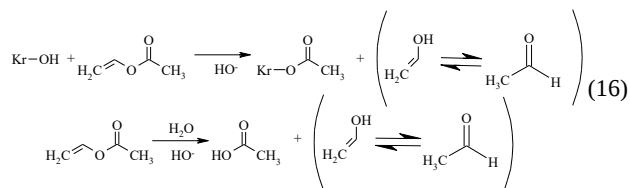
Oksidacijos metu padidėjus karbonylinių ir karboksilinių grupių kiekiui krakmolo molekulėje pasikeičia jo fizikinės ir cheminės savybės. Oksiduotas krakmolas turi apie 1,1 % karboksilinių grupių, kurios daro poveikį jo panaudojimui įvairiose srityse.

### 2.3. Esterinimo reakcijos

Krakmolo esteriai gali būti gaunami krakmolui reaguojant su rūgščių chloridais [19, 20], anhidridais (acto rūgšties anhidridu) [21–25], aukštesniaisiais anhidridais [24], gintaro rūgšties anhidridu, alkilo / alkenilo gintaro rūgšties anhidridu [24, 26–29], taip pat vykstant peresterinimo reakcijoms, kurios katalizuojamos rūgščių arba bazių. Bendros esterinimo ir šalutinės reakcijos naudojant gintaro rūgšties anhidridą, esant baziniam katalizatoriui, ir acto rūgšties anhidridą pavaizduotos 14 ir 15 lygtyse. Vykstant reakcijai su acikliniais anhidridais kaip šalutinis produktas gaunamas mažiausiai vienas atitinkamos rūgšties ar jos druskos ekvivalentas [30].

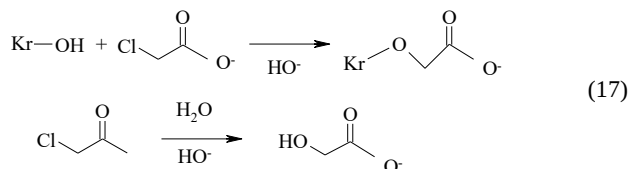


Daugelyje straipsnių aptariamas krakmolo acilinimas vinilo acetatu vandeninėje terpėje, esant baziniam katalizatoriui (16 lygtis) [31–33]. Varomoji reakcijos jėga yra acetaldehido susidarymas. Taip pat reakcijos metu vyksta pašalinė nepageidaujama vinilo esterio ir susidariusio krakmolo esterio hidrolizė.

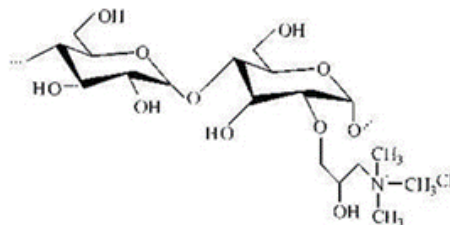


### 2.4. Eterinimo reakcijos

Krakmolas gali būti eterinamas alkilo halogenidu, esant baziniam katalizatoriui (17 lygtis). Ši reakcija susideda iš dviejų etapų: „šarminimo“, kurio metu krakmolas sumaišomas su natrio hidroksidu, ir „eterinimo“, kuriame apdorojama monochloracto rūgštimi [30]. Be to, vykstant reakcijai tarp hidroksido jono ir monochloracetato susidaro natrio glikolatas.



Pramonėje dažnai naudojami modifikuoto krakmolo eteriai, turintys amino- ar ketvirtinių amoniograpių. Jie paprastai vadinami katijoniniu krakmolu (KK). Tokie krakmolo dariniai, turėdami teigiamo krūvio ženklo grupių, gali sudaryti polikompleksus ar prisijungti anijoninių grupių turinčius junginius. Modifikuojant gamtinį bulvių krakmolą vandeninėje suspensijoje N-2,3-epoksipropil-N,N-trimetilamonio chloridu (EPTMAC) su beveik 90 % išeiga, buvo gauti šaltame vandenyje brinkstantys, bet išlaikantys granulį struktūrą KK, kurių PL buvo nuo 0,2 iki 0,9 [34]. Didelio PL tirpūs KK dariniai buvo gauti modifikuojant krakmolą EPTMAC homogeninėmis sąlygomis – prieš reakciją ištirpinus krakmolą dimetilsulfoksido. KK gauto modifikuojant gamtinį krakmolą EPTMAC struktūrinė formulė pavaizduota 2 paveiksle.

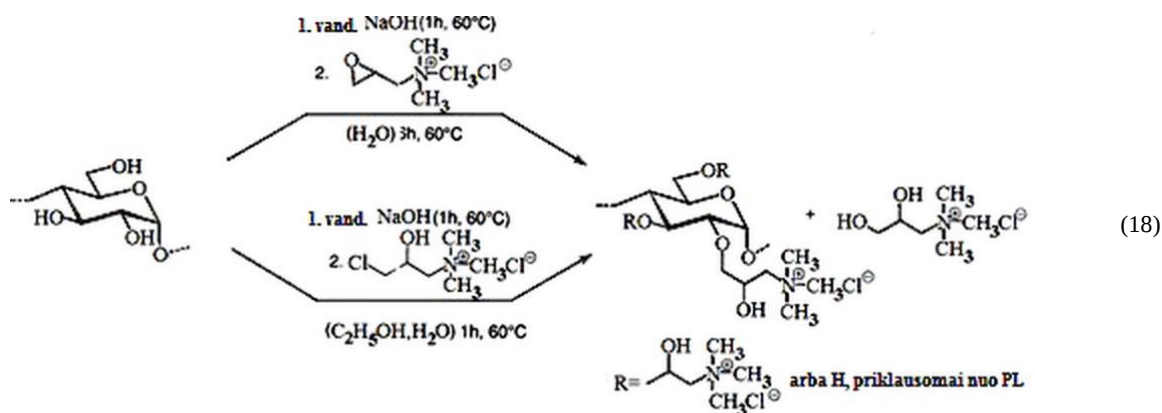


2 pav. EPTMAC katijonizuotas krakmolas (KK)

Katijoninių grupių turintis krakmolas gali būti gautas ne tik eterinant EPTMAC, bet ir veikiant pirminių, antrinių, tretinių amino [36–38, 41] arba ketvirtinių amoniograpių [40, 35, 43–44] turinčiais junginiais,

epoksido ir amino mišiniu arba prie polisacharido makromolekulių prijungus teigiamo krūvio pakaitą [44]. Dažniausiai ketvirtinėms amoniogrupėms naudojami EPTMAC ir 3-chlor-2-hidroksipropiltrimetilamonio chloridas (CIHPTMACl), prijungti prie krakmolo [45].

Kaip katijonizavimo reagentus naudojant EPTMAC ar CIHPTMACl, reakcija vyksta pagal 18 lygtį pateiktą schemą [46].



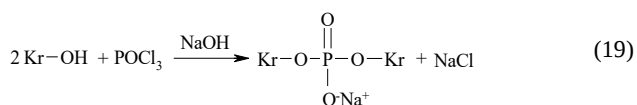
## 2.5. Tinklinimo reakcijos

Vienas iš krakmolo modifikavimo būdų yra apdorojimas di- arba polifunkciniais reagentais, kurie reaguoja su keliomis amilozės ar amilopektino hidroksigrupėmis, ir taip susidaro reti skersiniai ryšiai arba „tilteliai“ tarp krakmolo polisacharidų makromolekulių [47]. Tokiu būdu gaminio krakmolo granulės gali būti „sutvirtintos iš vidaus“, nes greta intensyvios intra- ir intermolekulinės sąveikos susidaro reti kovalentiniai ryšiai tarp makromolekulių. Taip modifikuotas krakmolas dar vadinamas tinkliniu krakmolu (TK). Šildant tinklinto krakmolo vandeninę dispersiją mikrogranulės lieka išbrinkusios. Kartais tinklinimas yra derinamas su oksidacija, fosforiliniu, hidroksialkininiu ar esteriniu [13].

Paprastai sudaroma nedaug skersinių ryšių, maždaug vienas ryšys 100 ar 2000 anhidroglukozidinių likučių (GPL). Tinklo tankį sunku įvertinti, todėl daugelyje darbų jis įvertinamas tinklinti naudoto modifikatoriaus kiekiu, išreikštu mol/AGL [48, 49].

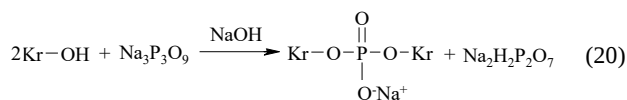
Skersiniams ryšiams tarp krakmolo polisacharidų makromolekulių sudaryti gali būti naudojami įvairūs reagentai: fosforo oksichloridas, natrio trimetafosfatas, epichlorhidrinas, glutaro aldehidas ar adipo rūgštis [50].

Tinklinant krakmolą su fosforo oksichloridu, susidaro dikrakmolo fosfatas (19 lygtis). Reakcija vykdoma šarminėje terpėje, kurios *pH* vertė tarp 8–12. Fosforo oksichlorido koncentracija svyruoja nuo 0,005 iki 0,25 %.



Kerr ir Cleveland aprašė metodą, kaip gauti tinklinį nesikleisterizavusį krakmolą vandeninėje šarminėje suspensijoje krakmolui reaguojant su natrio trimetafosfatu [51]. Esterifikuojant trimetafosfatą

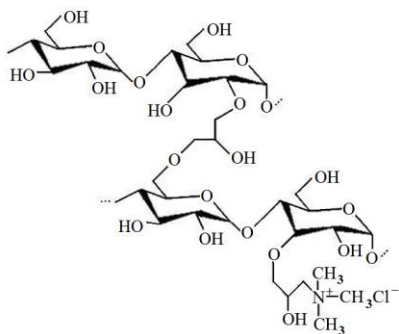
druskomis reikia griežtesnių sąlygų, negu esterifikuojant fosforo oksichloridu. Dikrakmolo fosfatui gauti krakmolo suspensija, kurios *pH* vertė 10–11 ir kurioje yra 2 % natrio trimetafosfato, 1 h kaitinama 50 °C temperatūroje. Veikiant krakmolą natrio trimetafosfatu vyksta tokia reakcija (20 lygtis):



Kai suspensijos *pH* vertė tampa neutrali, gautos dikrakmolo fosfato granulės filtruojamos, plaunamos ir džiovinamos.

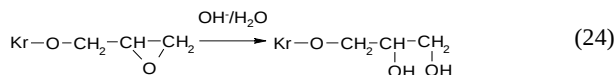
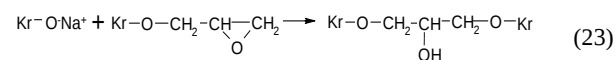
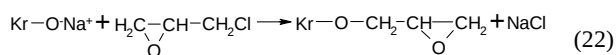
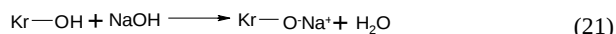
Dažniausiai TK gauti yra naudojamas epichlorhidrinas (EPCH) kaip katalizatorių naudojant natrio šarmą [48] arba  $\text{NH}_4\text{OH}$  [9, 12, 18, 48]. Kaip ir daugelis kitų reagentų, EPCH pirmiausia reaguoja su amorfinėse krakmolo srityse esančiomis hidroksigrupėmis [52]. Pridėjus į reakcijos mišinį daugiau EPCH, skersiniai ryšiai susidaro tarp kristalinėse srityse esančių krakmolo polisacharidų hidroksigrupių, krakmole padaugėja amorfinių sričių [51, 36]. Amorfinėse srityse makromolekulių judrumas yra didesnis, tačiau susidarę ryšiai mažina makromolekulių judrumą [52, 36, 38]. Kuniak ir Marchessault [39] nustatė, kad atsižvelgiant į reakcijos sąlygas: trukmę, temperatūrą ir reagentų molinį santykį, 5–25 % EPCH reaguoja su krakmolu, susidaro monokrakmolo glicerolis.

KK, kurio pakeitimo laipsnis ( $\text{PL} > 0,2$ ), sudaro skaidrius kleisterius šaltame vandenyje. Esant dar didesniai PL, KK makromolekulių dalis pereina į tirpalą, ir tokio KK kaip adsorbento sorbcinė geba sumažėja [34, 35]. Šio trūkumo neturi tinklinis ketvirtinių amoniogrupių turintis krakmolas (TKK) (3 pav.), gautas EPTMAC reaguojant su EPCH tinklintu krakmolu [34].



**3 pav.** EPTMAC katijonizuotas ir EPCH tinklintas krakmolas (TKK)

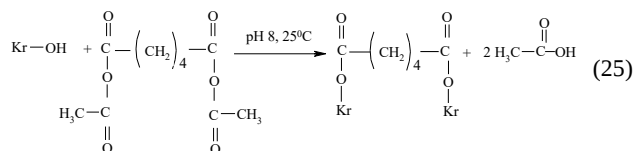
Tinklinant krakmolą EPCH vykstančios reakcijos (21–24 lygtys) [40]:



Apdorojant krakmolą epichlorhidrinu ir amoniaku, gali būti gauti tretinių aminogrupių turintys tinklinio krakmolo dariniai. G. Crini su bendradarbiais [35–39] tyrė EPCH sudarytų skersinių ryšių skaičiaus įtaką TK gebai adsorbuoti anijoninius dažiklius. Jie konstatavo, kad didėjant skersinių ryšių skaičiui TK sorbcinė geba didėjo. Kadangi kaip tinklinimo reakcijos katalizatorius buvo naudotas  $\text{NH}_4\text{OH}$ , TK atsirado tretinių aminogrupių. Daugėjant skersinių ryšių, daugėjo prijungtų aminogrupių, taip pat buvo didėjo geba adsorbuoti dažiklio anijonus.

Mišrūs anhidridiniai tinklinimo agentai yra gaunami iš acto ir dikarboksilo rūgščių, pavyzdžiui, adipo rūgšties.

Krakmolo tinklinimas adipatu sparčiai vyksta esant  $\text{pH}$  8. Acto ir adipo rūgšties anhidridų mišinys kartu su natrio hidroksidu (reikiamai  $\text{pH}$  vertei gauti) lėtai įdedamas į krakmolo suspensiją (25 lygtis) [49]:



### 3. Krakmolo fizikinis modifikavimas

Krakmolo fizikinis modifikavimas pačiai naudojamas maisto pramonėje, nes jam vykstant krakmolas neveikiamas jokiais cheminėmis medžiagomis. Gerai žinomi modifikavimo būdai yra kleisterizacija, apdorojimas poliarizuota šviesa ir kt. [3]. Vieni iš naujesnių metodų – gilus užšaldymas [53], daugkartinis gilus užšaldymas ir atšildymas [54], kontroliuojamas momentinis slėgio kritimas [55, 56], mechaninė

aktyvacija rutuliniame malūne [57], mikronizacija rutuliniu malūnu vakume [58], apdorojimas impulsiniu elektriniu lauku [59], terminė inhibicija [60], krakmolo perkaitinimas [61] ir kt.

Paprasčiausias modifikavimo būdas yra kleisterizacija [3]. Taip apdorotas krakmolas pasižymi mažesne karšto kleisterio klampa ir labiau tirpsta vandenyje. Atsižvelgiant į proceso sąlygas (vandens kiekį, slėgį, temperatūrą ir šlyties jėgas), gaunami skirtingi krakmolo dariniai, turintys gerą tekstūrą ir padedantys kitiems komponentams sudaryti vienalytę suspensiją. Dažniausiai naudojami pusfabrikačių ir tapetų klijų gamyboje.

Pirotekstrinai – krakmolo dariniai, gaunami šildant sausą krakmolą arba keičiant vandeninės krakmolo suspensijos  $\text{pH}$  vertę šildymo metu [3]. Atsižvelgiant į modifikavimo sąlygas, gaunami balti arba geltoni dekstrinai. Dekstrinizacijos metu vyksta trys pagrindinės reakcijos: glikozidinių ryšių skaidymas (hidrolizė), glikozidinių ryšių formavimas (transglikozidimas) ir repolimerizacija. Vykstant procesui gaunami šakotesni krakmolo dariniai, kurių pirminės 6-OH grupės yra reakcingesnės ir labiau linkusios sudaryti acetalinius ryšius negu antrinės karboksigrupės.

30 % vandeninė kukurūzų krakmolo suspensija ir krakmolas, kaitintas 2 h konvekciniame krosnelėje  $120^\circ\text{C}$  temperatūroje, buvo apšviesti tiesiškai poliarizuota matoma ( $>500$  nm) šviesa 5–25 h. Nepakitusi lydymosi temperatūra ir perėjimo entalpija parodė, kad krakmolo apdorojimas poliarizuota šviesa neturi įtakos krakmolo kristalinei struktūrai [62]. Nustatyta, kad amilopektino jautrumas šviesai yra didesnis negu amilozės. Be to, ilginant proceso laiką pradeda vykti tinklinimo reakcijos. Tai rodo padidėjusi molekulinė masė.

Krosnelėje ir ore išdžiovinto krakmolo bei drėgno krakmolo bandiniai (drėgmės kiekis atitinkamai 5 %, 13 % ir 24 %) buvo užšaldyti skystame azote. Pastebėta, kad gilus užšaldymas ir atšildymas padidina krakmolo granulų kristališkumą [53], tačiau daugkartinis gilus užšaldymas ir atšildymas [54] sukelia negrįžtamą kristalinės tvarkos suardymą. Rentgeno difrakcinis spektras parodo, kad visais atvejais modifikuotame krakmole yra pokyčių amorfinės srityse [63].

Kukurūzų krakmolas, vaškinių kukurūzų krakmolas ir kviečių krakmolas buvo hidrotermiškai apdoroti kontroliuojamu momentiniu slėgio kritimo procesu. Šis procesas susideda iš trumpo viršslėgio sudarymo, gauto prisotintų garų injekcijos metu fiksuotame slėgyje, ir iš anksto nustatyto laiko, po kurio slėgis krinta iki vakuumo [55, 56]. Vykstant procesui sausos krakmolo granulės padedamos į apskritus konteinerius, o jie įdedami į reaktorių. 50 mbar pradinis vakuumas, siekiant palengvinti garų difuziją į krakmolą, sumažina oro pasipriešinimą. Dėl to sutrumpėja laikas, kurio reikia, kad būtų pasiekta garo temperatūros pusiausvyra. Prisotintas garas įleidžiamas į indą fiksuotame slėgyje ir išlaikomas tam tikrą nustatytą laiką. Paskui vyksta staigi dekompresija iki vakuumo (50 mbar). Po apdorojimo padidėja krakmolo gelio susidarymo temperatūra ir fermentinė hidrolizė, taip pat sumažėja kleisterizacijos entalpija [4].

Trinties, spaudimo ir kiti mechaniniai veiksmi, kuriais siekiama pakeisti krakmo granulių kristalines struktūras, remiasi mechanine aktyvacija ir smulkinimu. Po apdorojimo sumažėja krakmo gelio susidarymo temperatūra ir klampa [57, 58].

Modifikuojant krakmolą impulsiniu elektriniu lauku, sumaišius krakmolą su dejonizuotu vandeniu 25 °C temperatūroje, buvo paruošta 8 % gamtinio kukurūzų krakmo suspensija. Atitinkamas kiekis KCl pridedamas, siekiant reguliuoti suspensijos elektrinį laidumą iki 200  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Gauta suspensija maišyta magnetine maišykle ir tiekta į procedūros atlikimo kamerą, kurioje ji paveikta 30, 40 ir 50  $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$  elektros įtampa žemesnėje nei 50 °C temperatūroje. Po proceso krakmo molekulės persitvarko, vyksta destrukcija, taip pat sumažėja klampa ir kristališkumas [59]. Ilgėjant bandinio išlaikymo trukmei žiedinėje elektrinėje iškrovoje krakmo tirpumas, gelio konsistencija ir skaidrumas sumažėja [64].

Krakmo terminė inhibicija susideda iš krakmo dehidracijos (<1 % drėgmės) ir apdorojimo 100 °C temperatūroje tam tikrą laiką, kol pasiekama norima krakmo inhibicija. Šarminė terpė padidina šilumos poveikį. Iš tokių krakmo darinių suformuotos pastos klampa stabilesnė, tekstūra nekimbanti [60].

Kaitinant krakmo suspensiją temperatūrų intervale tarp 180–220 °C gaunami perkaitinti krakmo dariniai, kuriuos sausius sumaišius su šaltu vandeniu iš karto gaunamas gelio pavidalo mišinys [61].

#### 4. Daugiafunkcinis krakmo modifikavimas

Plačiai krakmolą modifikuojamas sujungiant kelis skirtingus cheminius metodus arba cheminiai metodai gali būti sujungti su fizikiniais – tai cheminė modifikacija veikiant mikrobangomis, radiacija ar ekstruzija, pvz., sujungiant tinklinimo ir fosforilavimo metodus, gautas modifikuotas ryžių krakmolą jį užšaldant ir vėl atšildant yra labai stabilus [66].

Modifikuojant daugiafunkcij tapijokos krakmolą, 100 g gamtinio tapijokos krakmo mikrogranulių užpilama 150 ml distiliuoto vandens, turinčio 0,5 % NaOH ir 3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Siekiant padidinti osmosinį slėgį, pridedama NaCl ir  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10, 20 ir 40 %). Gauta suspensija maišant 1000 aps./min greičiu šildoma vandens vonioje 32 °C temperatūroje. Paskui įpilamas 0,1 % natrio trimetafosfatas, ir reakcija vykdoma 2 h. Pasibaigus reakcijai pH, pridedant 1 M HCl, sumažinama iki 6,5–7. Sutinkintas krakmolą plaunamas ir džiovinamas 50 °C temperatūroje. Nustatyta, kad krakmo tinklinimo reakcijos metu kaip osmosinio slėgio stiprintoją naudojant NaCl maksimali ir ribinė klampa mažėja tiesiškai didinant osmosinį slėgį. Didinant osmosinį slėgį kartu didėja tinklinimo agento aktyvumas [67].

Mikrobangų inicijuotas kukurūzų krakmo esterinimas maleino rūgštimi sausuoju metodu padidino reakcijos efektyvumą iki 98 %, be to reakcijos laikas sumažėjo iki 5 min. Šio proceso metu krakmo bandiniai, turintys skirtingą drėgmės kiekį, sumaišomi su maleino rūgšties anhidridu iki homogeniško mišinio.

Tada bandiniai perpilami į užkemšamus tiglius ir įdedami į mikrobrangų krosnelę, kurioje švitinami 450 W galia skirtingais laiko tarpais. Po reakcijos bandiniai atvėsinami iki kambario temperatūros ir 24 val. ekstrahuojami acetonu Soksleto aparate. Taip siekiama pašalinti nesureagavusį maleino rūgšties anhidridą ir šalutinius produktus. Manoma, kad toks modifikavimo metodas yra veiksmingiausias esterinant krakmolą [68].

Šaltame vandenyje tirpūs karboksimetilkrakmo oktenilgintaro rūgšties dariniai gaunami karboksimetilkrakmolą (KMK) veikiant oktenilgintaro rūgšties anhidridu (OSA) mikrobangų ir ultragarso aplinkoje, esant dimetilsulfoksido (DMSO) / *p*-toluensulfonrūgšties sistemai. Pirmiausia karboksimetilkrakmo ir DMSO suspensija, veikiant ją 1 min 140 W galia, pašildoma iki ~60 °C temperatūros mikrobangų krosnelėje. Paskui dedama *p*-toluensulfonrūgštis, ir bandinys šildomas dar 1 min. Po to, įpilamas atitinkamas kiekis OSA (0,07–0,56 mol/mol<sub>KMK</sub>), ir bandinys šildomas 1, 3 ar 5 min mikrobangų krosnelėje. Po reakcijos bandinys 8 h ekstrahuojamas acetonu Soksleto aparate, plaunamas ir džiovinamas. Ultragarso aplinkoje karboksimetilkrakmo oktenilgintaro rūgšties dariniai gaunami panašiu principu (garsinė galia 100 W). Vykstant tokiame esterinime reakcijos laikas sutrumpėja nuo kelių valandų iki kelių minučių. Gauti dariniai turi puikias paviršinio aktyvumo savybes [68].

Veikiant mikrobangomis kukurūzų ir manijokos krakmolą buvo esterinamas sočiomis riebalų rūgštimis, gautomis hidrolizuojant lipazę kokoso aliejų. Modifikuojant krakmo mikrogranulės ir hidrolizuotas kokosų aliejus sumaišyti santykiu 2 : 1, įpilta 1 ml lipazės fosfatinio buferinio tirpalo. Gauta suspensija paveikta keturis kartus po 15 s mikrobangų radiacija, kad būtų išvengta perkaitinimo. Nustatyta, kad esterinimą veikiant mikrobangomis sutrumpėja jo laikas. Be to, tokiu būdu gautų krakmo darinių pakeitimo laipsnis didesnis nei esterinimo tirpale ar kietoje fazėje naudojant lipazę kaip katalizatorių būdu [70].

#### Išvados

Pirmoji krakmo modifikacija buvo atlikta 1800 m. ir nuo to laiko gerokai patobulėjo. Per pastaruosius kelis dešimtmečius krakmolą buvo modifikuotas įvairiausiais metodais, kad būtų pasiektos norimos funkcinės savybės, pritaikomos daugelyje pramonės sričių. Plačiausiai naudojami cheminiai (rūgštinė hidrolizė, oksidacija, tinklinimas, eterinimas ir esterinimas) ir fizikiniai modifikavimo metodai. Be to, dažnai cheminiai metodai gali būti sujungti su fizikiniais – tai cheminė modifikacija veikiant mikrobangomis, radiacija ar mechaniniu poveikiu.

Daugėjant modifikavimo būdų ir didėjant krakmo panaudojimo galimybėms, nereiktų pamiršti vartotojų saugos ir sveikatos reikalavimų, taip pat gamtos saugos.

## Literatūra

1. **Hizukuri S.** Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance // *Carbohydrate Research*. 1986. Vol. 147. N 2. P. 342–344. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90643-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90643-8)
2. **Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S.** Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water // *Carbohydrate Polymers*. 1998. Vol. 36. N 2–3. P. 105–119. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00017-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00017-4)
3. **Tharanathan R. N.** Starch – value addition by modification // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2005. Vol. 45. N 5. P. 371–384. <http://dx.doi.org/10.1080/10408390590967702>
4. **Karim A. A., Kaur B., Ariffin F., Bhat R.** Progress in starch modification in the last decade // *Food Hydrocolloids*. 2012. Vol. 26. N 2. P. 398–404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.02.016>
5. **Kavaliauskaitė R.** Krakmolo reakcija su N-2,3-epoksipropil-n,n,n-trimetilamonio chloridu ir gautų produktų savybės. Summary of Doctoral dissertation. 2007. Kaunas, 27 p.
6. **Richardson S., Gorton L.** Characterization of the substituent distribution in starch and cellulose derivatives // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 497. N 1–2. P. 27–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.08.005>
7. **Bemiller J. N.** Starch modification: challenges and prospects // *Starch/Stärke*. 1997. Vol. 49. N 4. P. 127–131. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19970490402>
8. **Qiao L., Gu Q.-M., Cheng H. N.** Enzyme-catalyzed synthesis of hydrophobically modified starch // *Carbohydrate Polymers*. 2006. Vol. 66. N 1. P. 135–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.033>
9. **Ou S., Li A., Yang A.** A study on synthesis of starch ferulate and its biological properties // *Food Chemistry*. 2001. Vol. 74. N 1. P. 91–95. [http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146\(01\)00103-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00103-0)
10. **Kesselmans R. P. W., Bleeker I. P.** Method for oxidizing dry starch using Ozone. World Intellectual Property Organization. 1997. WO/1997/032902
11. **An H. J., King J. M.** Using ozonation and amino acids to change pasting properties of rice starch // *Journal of Food Science*. 2009. Vol. 74. N 3. P. 278–283. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01109.x>
12. **Chan H. T., Bhat R., Karim A. A.** Physicochemical and functional properties of ozone-oxidized starch // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009. Vol. 57. N 13. P. 5965–5970. <http://dx.doi.org/10.1021/jf9008789>
13. **Elvers B., Hawkins S., Russey W.** Starche and other polysaccharides to surfactants. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1994, Vol. A25, 817 p.
14. **Dufresne A., Corre D., Bras J.** Starch Nanoparticles: A Review // *Biomacromolecules*. 2010. Vol. 11. P. 1139–1153. <http://dx.doi.org/10.1021/bm901428y>
15. **Dufresne A., Cavaille J. Y., Helbert W.** New nanocomposite materials: Microcrystalline starch reinforced thermoplastic // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. P. 7624–7626. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9602738>
16. **Angellier H., Choisnard L., Molina-Boisseau S., Ozil P., Dufresne A.** Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology // *Biomacromolecules*. 2004. Vol. 5. P. 1545–1551. <http://dx.doi.org/10.1021/bm049914u>
17. **Thirathumthavorn D., Charoenrein S.** Thermal and Pasting Properties of Acid-treated Rice Starches // *Starch/Stärke*. 2005. Vol. 57. N 5. P. 217–222. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200400332>
18. **Sherry X. Xie, Qiang Liu, Steve W. Cui.** Starch modification and applications. 2005
19. **Aburto J., Alric I., Thiebaud S., Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C.** Synthesis, characterization, and biodegradability of fatty-acid esters of amylose and starch // *Journal of Applied Polymer Science*. 1999. Vol. 74. P. 1440–1451. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991107\)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1440::AID-APP17>3.0.CO;2-V)
20. **Fang J. M., Fowler P. A., Sayers C., Williams P. A.** The chemical modification of a range of starches under aqueous reaction conditions // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 55. P. 283–289. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.10.003>
21. **Xu Y. X., Miladinov V., Hanna M. A.** Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution // *Cereal Chemistry*. 2004. Vol. 81. P. 735–740. <http://dx.doi.org/10.1094/CCHEM.2004.81.6.735>
22. **Shogren R. L.** Preparation, thermal properties, and extrusion of highamylose starch acetates // *Carbohydrate Polymers*. 1996. Vol. 29. P. 57–62. [http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617\(95\)00143-3](http://dx.doi.org/10.1016/0144-8617(95)00143-3)
23. **Shogren R. L.** Rapid preparation of starch esters by high temperature/pressure reaction // *Carbohydrate Polymer*. 2003. Vol. 52. P. 319–326. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00305-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00305-3)
24. **Lopez-Rubio A., Clarke J.M., Scherer B., Topping D. L., Gilbert E.P.** Structural modifications of granular starch upon acylation with short-chain fatty acids // *Food Hydrocolloids*. 2009. Vol. 23. P. 1940–1946. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.01.003>
25. **Chi H., Xu K., Wu X. L., Chen Q., Xue D. H., Song C., Zhang W., Wang P. X.** Effect of acetylation on the properties of corn starch // *Food Chemistry*. 2008. Vol. 106. P. 923–928. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.07.002>
26. **Hui R., Qi-he C., Ming-liang F., Qiong X., Guo-qing H.** Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch // *Food Chemistry*. 2009. Vol. 114. P. 81–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.019>
27. **Bhosale R., Singhal R.** Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches // *Carbohydrate Polymer*. 2006. Vol. 66. P. 521–527. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.007>
28. **Bao J. S., Xing J., Phillips D. L., Corke H.** Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 51. P. 2283–2287. <http://dx.doi.org/10.1021/jf020371u>
29. **Shih F. F., Daigle K. W.** Gelatinization and pasting properties of rice starch modified with 2-octen-1-ylsuccinic anhydride // *Nahrung/Food*. 2003. Vol. 47. P. 64–67. <http://dx.doi.org/10.1002/food.200390015>
30. **Moad G.** Chemical modification of starch by reactive extrusion // *Progress in Polymer Science*. 2011. Vol. 36. P. 218–237.
31. **de Graaf R. A., Broekroelofs G. A., Janssen L. P. B. M., Beenackers A. A. C. M.** The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch // *Carbohydrate Polymers*. 1995. Vol. 28. P. 137–144. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.002>
32. **Junistia L., Sugih A. K., Manurung R., Picchioni F., Janssen L., Heeres H. J.** Experimental and modeling

- studies on the synthesis and properties of higher fatty esters of corn starch // *Starch Stärke*. 2009. Vol. 61, P. 69–80. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200800076>
33. **Mormann W., Al-Higari M.** Acylation of starch with vinyl acetate in water // *Starch Stärke*. 2004. Vol. 56, P. 118–121. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200300238>
  34. **Kavaliauskaitė R., Klimavičiūtė R., Zemaitaitis A.** Factors influencing production of cationic starches // *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 73, P. 665–675. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.019>
  35. **Haack V., Heinze T., Oelmeyer G., Kulicke W. M.** Starch Derivatives of High Degree of Functionalization, 8. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Starch Polyelectrolytes // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2002. Vol. 287, P. 495–502. [http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054\(20020801\)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054(20020801)287:8<495::AID-MAME495>3.0.CO;2-K)
  36. **Delval F., Crini G., Bertini S., Morin-Crini N., Badot P.-M., Vebrel J., Torri G.** Characterization of crosslinked starch materials with spectroscopic techniques // *Journal of Applied Polymer Science*. 2004. Vol. 93, P. 2650–2663. <http://dx.doi.org/10.1002/app.20851>
  37. **Delval F., Crini G., Morin N., Vebrel J., Bertini S., Torri G.** The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives // *Dyes and Pigments*. 2002. Vol. 53, P. 79–92. [http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00004-9)
  38. **Delval F., Crini G., Bertini S., Filiatre C., Torri G.** Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers // *Carbohydrate Polymers*. 2005. Vol. 60, P. 67–75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.025>
  39. **Kuniak L., Marchessault R. H.** Study of the cross-linking reaction between epichlorohydrin and starch // *Starch/ Stärke*. 1972. Vol. 24, P. 110–116. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19720240404>
  40. **Jyothi A. N., Moorthy S. N., Rajasekharen K. N.** Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch // *Starch/ Stärke*. 2006. Vol. 58, P. 292–299. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500468>
  41. **Simkovic I.** One-step quaternization/crosslinking of starch with 3-chloro-2-hydroxypropylammonium chloride/epichlorohydrin in the presence of  $\text{NH}_4\text{OH}$  // *Carbohydrate Polymers*. 1996. Vol. 31, P. 47–51. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00072-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00072-0)
  42. **Rojas G., Silva J., Flores J. A., Rodrigues A., Ly M., Maldonado H.** Adsorption of chromium onto cross-linked chitosan // *Separation and Purification Technology*. 2005. Vol. 44, N 1, P. 31–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.013>
  43. **Haack V., Heinze T., Rensing S.** Starch derivatives of high degree of functionalization. 7. Preparation of cationic 2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride starches // *Starch/ Stärke*. 2004. Vol. 56, P. 288–296. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200300243>
  44. **Hellving G., Bischoff D., Rubo A.** Production of cationic starch ethers using an improved dry process // *Starch/ Stärke*. 1992. Vol. 44, P. 69–74. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19920440210>
  45. **Auzély – Veltty R., Rinaudo M.** Synthesis of starch derivatives with labile cationic groups // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2003. Vol. 31, P. 123–129. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130\(02\)00072-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130(02)00072-7)
  46. **Zhang B., Ni B., Lu Sh., Cui D., Liu M., Gong H., Han F.** Synthesis and characterization of a novel potato starch derivative with cationic acetylcholine groups // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2012. Vol. 50, P. 701–706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.12.031>
  47. **Wurzburg O. B.** Cross-linked starches. Modified starches: properties and uses. CRC Press., Boca Ration Florida (USA). 1986. P. 42–51.
  48. **Jyothi A. N., Moorthy S. N., Rajasekharen K. N.** Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch // *Starch/ Stärke*. 2006. Vol. 58, N 6. P. 292–299. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500468>
  49. **Kartha K. P. R., Srivastava H. C.** Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. Part I. Starch reaction kinetics // *Starch/ Stärke*. 1985. Vol. 37, N 8. P. 270–276. <http://dx.doi.org/10.1002/star.19850370806>
  50. **Crini G.** Recent developments in polysaccharide-based material used as adsorbents in wastewater treatment // *Progress in Polymer Science*. 2005. Vol. 30, N 1, P. 38–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002>
  51. **Schurz J., Krasing H. Et al.** Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // VSH Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1986. P. 375.
  52. **Shifan D., Ravenelle F., Mateescu M. A., Marchessault R. H.** Change in the V/B polymorph ratio and T1 relaxation of epichlorohydrin crosslinked high amylase starch excipient // *Starch/ Stärke*. 2000. Vol. 52, P. 186–195. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X\(200007\)52:6/7<186::AID-STAR186>3.0.CO;2-8](http://dx.doi.org/10.1002/1521-379X(200007)52:6/7<186::AID-STAR186>3.0.CO;2-8)
  53. **Szymonska J., Krok F., Tomasik P.** Deep-freezing of potato starch // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2000. Vol. 27, P. 307–314. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130\(00\)00137-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-8130(00)00137-9)
  54. **Szymonska J., Krok F., Komorowska-Czepirska E., Rebilas K.** Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing // *Carbohydrate Polymers*. 2003. Vol. 52, P. 1–10. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00263-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00263-1)
  55. **Zarguili I., Maache-Rezzoug Z., Loisel C., Doublier J.-L.** Influence of DIL hydrothermal process conditions on the gelatinization properties of standard maize starch // *Journal of Food Engineering*. 2006. Vol. 77, P. 454–461. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.07.014>
  56. **Maache-Rezzoug Z., Maugard T., Zarguili I., Bezzine E., El Marzouki M.-N., et al.** Effect of instantaneous controlled pressure drop (DIC) on physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches // *Journal of Cereal Science*. 2009. Vol. 49, P. 346–353. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2008.10.005>
  57. **Huang Z.-Q., Lu J.-P., Li X.-H., Tong Z. F.** Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch // *Carbohydrate Polymers*. 2007. Vol. 68, P. 128–135. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.07.017>
  58. **Che L.-M., Li D., Wang L.-J., Chen X. D., Mao Z.-H.** Microniation and hydrophobic modification of cassava starch // *International Journal of Food Properties*. 2007. Vol. 10, P. 527–536. <http://dx.doi.org/10.1080/10942910600932982>
  59. **Han Z., Zeng X., Zhan B., Yu S.** Effect of pulsed electric fields (PEF) treatment on the properties of corn starch // *Journal of Food Engineering*. 2009. Vol. 93, P. 318–323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.040>
  60. **Chiu C.W., Schiermeyer E., Thomas D. J., Shah M. B.** Thermally inhibited starches and flours and process for their production. U.S. Patent 5,725,676
  61. **Steeneken P. A. M., Woortman A. J. J.** Superheated starch: a novel approach towards spreadable particle gels // *Food Hydrocolloids*. 2009. Vol. 23, P. 394–405.

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.01.006>
62. **Fiedorowicz M., Tomasik P., Lii C.Y.** Degradation of starch by polarized light // *Carbohydrate Polymers*. 2001. Vol. 45, P.79–87.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00238-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00238-1)
  63. **Lewandowicz G., Soral-Smietana M.** Starch modification by iterated syneresis // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 56, P. 403–413.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.03.013>
  64. **Nemtanu M. R., Minea R.** Functional properties of corn starch treated with corona electrical discharges // *Macromolecular Symposia*. 2006. P. 245–246, 525–528.  
<http://dx.doi.org/10.1002/masy.200651375>.
  65. **Chiu C. W., Schiermeyer E., Thomas D. J., Shah M. B.** Thermally inhibited starches and flours and process for their production. U. S. Patent 5. 1998. P. 676–725.
  66. **Deetae P., Shobsngob S., Varayanond W., Chinachoti P., Naivikul O., Varavinit S.** Preparation, pasting properties and freeze-thaw stability of dual modified crosslink-phosphorylated rice starch // *Carbohydrate Polymers*. 2008. Vol. 73, P. 351–358.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.12.004>
  67. **Varavinit S., Paisanjit W., Tukomane T., Pukkahuta C.** Effects of osmotic pressure on the crosslinking reaction of tapioca starch // *Starch/Stärke*. 2007. Vol. 59, P. 290–296.  
<http://dx.doi.org/10.1002/star.200700610>
  68. **Xing G.-X., Zhang S.-F., Ju B.-Z., Yang J.-Z.** Microwave-assisted synthesis of starch maleate by dry method // *Starch/Stärke*. 2006. Vol. 58, P. 464–467.  
<http://dx.doi.org/10.1002/star.200600507>
  69. **Cizová A., Sroková I., Sasinková V., Malovíková A., Ebringerová A.** Carboxymethyl starch octenylsuccinate: microwave- and ultrasound-assisted synthesis and properties // *Starch/Stärke*. 2008. Vol. 60, P. 389–397.  
<http://dx.doi.org/10.1002/star.200800221>
  70. **Rajan A., Prasad V. S., Abraham, T. E.** Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2006. Vol. 39, P. 265–272.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.04.006>

D. Simanavičiūtė

## PHYSICAL AND CHEMICAL MODIFICATION OF THE STARCH. A REVIEW

### S u m m a r y

The native starch an agricultural raw material used in many food and industrial products. It is present in granules that vary in shape of the form of amylose and amylopectin. Modification of starch is carried out to enhance the positive attributes and eliminate the shortcomings of the native starches. Modification of starch has numerous possibilities to generate novel starches which includes new functional and value added properties as a result of modification. This review summarizes well known and current methods that have been discovered in starch modification which includes two main areas that are chemical and physical modification. Oxidation, esterification, etherification, acid hydrolysis and cross-linking are some of the chemical modifications commonly employed to prepare starch derivatives. Physical modification is achieved through dextrinization, deep freezing, instantaneous controlled pressure drop process, mechanical activation with stirring ball mill, corona electrical discharges, thermally inhibited treatment and etc. Besides, chemical methods have been combined with physical modifications such as microwave, radiation and extrusion. Starch modification decreases retrogradation, gelling tendencies of pastes, gel syneresis and improves paste clarity and sheen, paste and gel texture, film formation and adhesion.