

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-6-27-35>

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ПИРОДЕКСТРИНИЗАЦИИ КРАХМАЛА МЕТОДОМ БИНАРНОЙ ЦИФРОВОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ

© Сергей Валерьевич Арасланкин^{1,2*}, Михаил Владимирович Щанкин²,
Екатерина Николаевна Головина³, Оксана Валентиновна Нипрук⁴,
Анна Анатольевна Губина¹

¹ Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, Россия, 430005, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68; *e-mail: araslankin@bk.ru

² ООО «Экспонента», Россия, 431448, г. Рузаевка, ул. Станиславского, д. 26А.

³ АО «Рухиммаш», Россия, 431440, г. Рузаевка.

⁴ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Россия, 603022, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, д. 23.

*Статья поступила 25 января 2024 г. Поступила после доработки 29 февраля 2024 г.
Принята к публикации 27 марта 2024 г.*

Пиродекстрины, широко используемые в промышленности, получают путем термической деструкции крахмала при отсутствии катализатора. Вязкость и растворимость полученных пиродекстринов определяются степенью пиродекстринизации крахмала, которую обычно оценивают визуально по интенсивности цвета продуктов реакции. В работе обобщены сведения о механизме пиродекстринизации крахмала, рассмотрено влияние температуры и времени нагревания на интенсивность цвета получаемых декстринов. Предложено использовать метод бинарной цифровой цветометрии для измерения уровня бинаризации декстринов, на основании полученных значений с учетом ряда допущений оценивали степень пиродекстринизации крахмала. Двухфакторным дисперсионным анализом установлена значимость влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала α_0 . Методом множественной корреляции получено уравнение зависимости α_0 от данных параметров. Построена диаграмма изотермической пиродекстринизации крахмала, характеризующая условия получения декстринов с различной степенью пиродекстринизации. Результаты, приведенные в настоящей работе, могут быть использованы для контроля процесса пиродекстринизации крахмала.

Ключевые слова: пиродекстрины; бинарная цифровая цветометрия; уровень бинаризации; дисперсионный анализ; множественная регрессия.

EVALUATION OF THE DEGREE OF STARCH PYRODEXTRINIZATION BY BINARY DIGITAL IMAGE COLORIMETRY

© Sergey V. Araslankin,^{1,2*} Mikhail V. Shchankin,² Ekaterina N. Golovina,³
Oksana V. Nipruk,⁴ Anna A. Gubina¹

¹ National Research Ogarev Mordovia State University, 68, Bolshevistskaya ul., Saransk, 430005, Russia;
*e-mail: araslankin@bk.ru

² LLC "Exponenta", 26A, Stanislavskaya ul., Ruzaevka, 431448, Russia.

³ JSC "Ruzkhimmash", Ruzaevka, 431440, Russia.

⁴ Lobachevsky Nizhny Novgorod National Research State University, 23, Gagarina prosp., Nizhny Novgorod, 603022, Russia.

Received January 25, 2024. Revised February 29, 2024. Accepted March 27, 2024.

Dextrins are widely used in the food, textile, paper, mining, chemical and pharmaceutical industries. Pyrodextrin is one of the most known representatives of these materials. Its production is based on the heat treatment of starch in the absence of a catalyst. A significant demand for pyrodextrin, as well as an increase in the scope of its application, necessitates the improvement of existing methods of quality control of this material. The main parameter characterizing the solubility, viscosity and intensity of color is the degree of starch pyrodextrinization. The evaluation of this parameter in conditions of industrial production is carried out by visual observation. The use of such organoleptic methods leads to significant measurement errors. In this study, we have summarized information about the mechanism of starch pyrodextrinization, and considered the effect of the temperature and heating time on the color intensity of the resulting dextrins. A method of binary digital image colorimetry is proposed to be used for assessing the degree of starch pyrodextrinization, i.e., to measure the level of binarization of dextrins with subsequent determination of this parameter, taking into account the initial assumptions. The possibility of using a specialized software for quantitative analysis of images for the purpose of their transformation and

subsequent determination of the binarization level of the studied dextrans is shown. The significance of the effect of temperature and heating time on the degree of starch pyrodextrinization was shown by analysis of variance (ANOVA). The mathematical description of the dependence of these parameters was obtained by multiple regression. The results presented in the study confirm the applicability of binary digital image colorimetry to assessing the degree of starch pyrodextrinization and process control.

Keywords: pyrodextrin; binary digital image colorimetry; binarization level; ANOVA; multiple regression.

Введение

Декстрины находят широкое применение в пищевой, текстильной, бумажной, горнодобывающей, химической и фармацевтической промышленности. Получение пиродекстринов основано на термической обработке крахмала при отсутствии катализатора [1]: процесс характеризуется относительно низкими энергетическими затратами и простотой аппаратного оформления, а отсутствие катализаторов позволяет использовать пиродекстрины в пищевой и фармацевтической отраслях [2].

Нагревание крахмала сопровождается протеканием ряда химических реакций, связанных с его деструкцией. На сегодняшний день процессы, связанные с пиродекстринизацией, в полной мере не изучены. В ряде работ [3, 4] сообщается о различных реакциях, протекающих в ходе термической обработки крахмала. Анализ литературных данных [5 – 8] позволяет обобщить существующие сведения о механизме пиродекстринизации крахмала.

На рис. 1 показаны наиболее вероятные направления химических реакций, связанных с расщеплением гликозидной связи ($1 \rightarrow 4$), в процессе термической обработки крахмала (1) при температуре около 200°C в отсутствие катализатора.

Первое направление (I) — гомолитическое расщепление, в результате которого образуется свободный гликозильный радикал 2, который может реагировать внутримолекулярно с образованием левоглюкозановой концевой группы 5 или взаимодействовать с ОН-группой другого α -D-глюкопиранозного фрагмента крахмала 4, образуя 6-O- β -D- и 6-O- α -D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозные фрагменты 6 и 7 соответственно. Стоит учитывать, что существует вероятность присоединения двух свободных гликозильных радикалов 2 в реакции обрыва цепи с образованием ковалентной связи между атомами C-1 разных глюकोпиранозных фрагментов. Поскольку количество α -D-глюкопиранозных фрагментов намного выше, чем гликозильных радикалов, вероятность протекания реакции обрыва цепи незначительна [8].

Второе направление (II) пиродекстринизации — гетеролитическое расщепление гликозидной связи ($1 \rightarrow 4$) с образованием циклического

карбокатиона 3 и нередуцирующего звена макромолекулы. Данный процесс осуществляется под действием иона гидроксония путем протонирования гликозидной связи и ее последующего гетеролитического расщепления. На этапе разрыва гликозидной связи происходит изменение конформации пиранозного цикла из «кресла» в «полукресло». Ион карбоксона 3 стабилизируется за счет переноса части заряда от атома C-1 на атом кислорода пиранозного цикла. Данное обстоятельство объясняет разрыв гликозидной связи со стороны атома C-1. Образовавшийся ион карбоксона может реагировать двумя способами: во-первых, взаимодействие с ОН-группами в положении атомов C-2, C-3 или C-6 внутримолекулярно или с другими фрагментами молекул с образованием гликозидных связей ($1 \rightarrow 2$), ($1 \rightarrow 3$) и ($1 \rightarrow 6$). Исходя из стереохимических представлений предпочтительно образование связей ($1 \rightarrow 6$), что подтверждается данными работ [3 – 5]. Второй способ заключается во внутримолекулярном взаимодействии карбокатиона с образованием 1,6-ангидро- β -D-глюкопиранозной (левоглюкозановой) концевой группы 5 и ее возможном взаимодействии с α -D-глюкопиранозным фрагментом крахмала 4 [7, 9].

Следует отметить, что процесс пиродекстринизации напрямую связан с изменением интенсивности цвета декстрина [6, 10 – 12] и определяется двумя факторами — температурой и временем протекания. Исходя из этого следует, что протекание процесса пиродекстринизации можно оценивать на основании интенсивности цвета декстрина.

В настоящее время в условиях промышленности степень пиродекстринизации крахмала оценивают по интенсивности цвета декстрина путем визуального наблюдения [13, 14]. Использование данного способа приводит к значительным ошибкам измерений и, как следствие, к низкой контролируемости производственного процесса. Данное обстоятельство является причиной значительного варьирования показателей качества декстрина в процессе его промышленного выпуска. В связи с этим совершенствование методов оценки степени пиродекстринизации крахмала с учетом простоты и скорости реализации измерительных процедур является актуальной задачей.

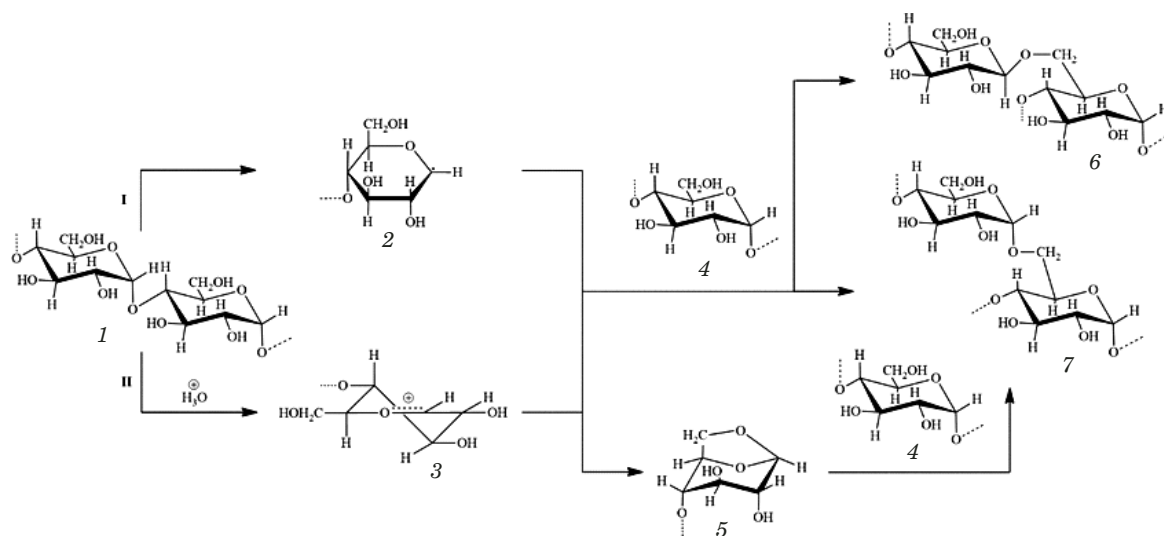


Рис. 1. Механизм пиродекстринизации: I — гомолитическое расщепление гликозидной связи (1 → 4) с образованием свободного гликозильного радикала; II — гетеролитическое расщепление гликозидной связи (1 → 4) с образованием циклического карбокатиона и нередуцирующего звена макромолекулы (1 — структурный фрагмент крахмала; 2 — гликозильный радикал; 3 — резонансно-стабилизированный карбокатион (карбоксоний); 4 — α-D-глюкопиранозный фрагмент крахмала; 5 — 1,6-ангидро-β-D-глюкопиранозная (левоглюкозановая) концевая группа; 6 — 6-O-β-D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозный (гентиобиозный) фрагмент; 7 — 6-O-α-D-глюкопиранозил-D-глюкопиранозный (изомальтозный) фрагмент)

Fig. 1. Mechanism of pyrodextrinization: I — homolytic fission of the (1 → 4) glycosidic bond resulting in the formation of a glucosyl free radical; II — heterolytic fission of the (1 → 4) glycosidic bond resulting in the formation of a cyclic carbocation and a non-reducing unit of the macromolecule (1 — structural fragment of starch; 2 — glucosyl free radical; 3 — stabilized carbocation (carboxonium ion); 4 — α-D-glucopyranose fragment of starch; 5 — 1,6-anhydro-β-D-glucopyranose (levoglucosan) terminal; 6 — 6-O-β-D-glucopyranosyl-D-glucopyranose (gentiobiose) fragment; 7 — 6-O-α-D-glucopyranosyl-D-glucopyranose (isomaltose) fragment)

Экспериментальная часть

В данной работе для оценки степени пиродекстринизации крахмала использовали метод бинарной цифровой цветометрии [15, 16] — метод измерения интенсивности цвета объекта с использованием цифровых устройств и программных средств, позволяющих получить бинарное изображение с пороговым разделением интенсивностей пикселей растрового изображения.

Объектами исследования были пиродекстрины, полученные путем термической обработки кукурузного крахмала, соответствующего высшему сорту по ГОСТ 32159–2013. Навески крахмала массой 50 г, взвешенные на аналитических весах Vibra HT-124RCE (Япония) специального класса точности с дискретностью 0,1 мг, помещали в фарфоровые чаши. Три чаши, содержащие одинаковые по массе навески крахмала, переносили в предварительно нагретый до 120° С сушильный шкаф Nabertherm TR-60 (Германия). Длительность выдерживания составляла 60 мин. По окончании процесса полученные образцы пиродекстрина извлекали и охлаждали до комнатной температуры в эксикаторе над безводным хлоридом кальция. Процесс повторяли с использованием новых навесок кукурузного крахмала, увеличивая в каждом случае длительность выдерживания на 30 мин. Максимальная длительность вы-

держивания составляла 300 мин. Затем вышеописанную процедуру повторяли при 140, 160, 180 и 200 °С.

В качестве устройства для получения изображений поверхности образцов пиродекстрина использовали камеру смартфона Samsung Galaxy Note 9 (Вьетнам). Цветовое преобразование изображений и определение уровня бинаризации осуществляли с применением инструментов программного продукта NEXSYS ImageExpert Pro 3. Полученные изображения в цветовой модели RGB представляли собой фотографии выровненной поверхности исследуемых образцов в фарфоровой чаше. Изображения переносили в поле указанного программного средства и в панели инструментов для проведения измерений выделяли область изображения для последующего анализа. Затем в панели инструментов для преобразования изображений выбирали представление изображения в заданной палитре. В открывшемся окне отмечали цветовые фильтры для перевода изображения в оттенки серого (рис. 2). Данные действия упрощали проведение последующего анализа изображений и приводили к снижению уровня шума с получением более воспроизводимых результатов. Далее в панели инструментов для преобразования изображений выбирали бинаризацию по заданному уровню.

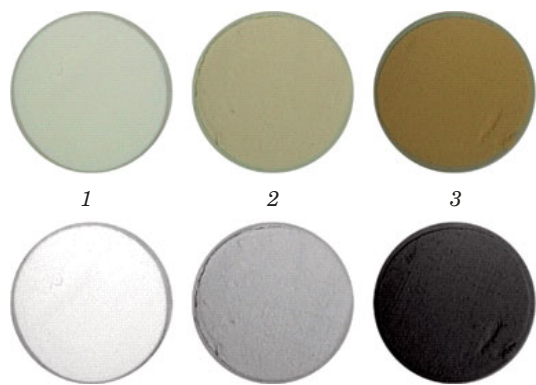


Рис. 2. Исходные и преобразованные изображения анализируемых материалов: 1 — крахмал в начальный момент времени; 2 — пиродекстрин, полученный при 200 °С и времени нагрева 90 мин; 3 — пиродекстрин с максимальной интенсивностью цвета, полученный при 200 °С

Fig. 2. Original and converted images of materials under study: 1 — starch at the initial time; 2 — pyrodextrin obtained at 200°C, heating time 90 min; 3 — dextrin with the maximum color intensity obtained at 200°C

Указанная процедура позволила провести пороговое разделение интенсивностей растрового изображения с получением бинарного изображения, содержащего только черный и белый цвета.

В ходе бинаризации всем пикселям, значения интенсивности которых превышали уровень бинаризации, присваивалось значение 255 (белый цвет), остальным — 0 (черный). В открывшемся окне отображался пороговый уровень бинаризации, результаты определения которого для каждого образца представлены в табл. 1.

Далее полученные данные подвергали статистической обработке. Провели проверку подозрительных результатов на наличие грубых ошибок измерений, в качестве которых использовали предельные значения уровня бинаризации ($\zeta_{ij\text{под}}$) в выборке по параллельным измерениям, путем сравнения табулированного значения критерия исключения грубой ошибки со значением, рассчитанным в соответствии с выражением [17]:

$$r_{iju} = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{|\zeta_{ij\text{под}} - \bar{\zeta}_{ij}|}{S_{ij}}}, \tag{1}$$

где r_{iju} — критерий исключения грубой ошибки для i -го параллельного измерения уровня бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре и j -м времени нагревания; $\zeta_{ij\text{под}}$ — подозрительный результат измерения уровня бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре и j -м времени нагревания; $\bar{\zeta}_{ij}$ — среднее значение уровня бинаризации по параллельным измерениям, соответствующее i -й температуре и j -му времени нагревания; S_{ij} — ошибка воспроизводимости результатов параллельных измерений, соответствующих i -й температуре и j -му времени нагревания.

Степень пиродекстринизации (α_{iju}) есть величина, равная отношению количества пиродекстринизированного крахмала в момент времени t к количеству крахмала в начальный момент времени ($t = 0$). Взаимосвязь данной величины и

Таблица 1. Уровень бинаризации (ξ_{iju}) исследуемых образцов пиродекстрина

Table 1. The binarization level (ξ_{iju}) of pyrodextrin samples

$t, ^\circ\text{C}$	Время нагревания, τ , мин								
	60	90	120	150	180	210	240	270	300
120	200	200	200	200	200	199	199	200	201
	200	200	200	201	200	200	200	199	200
	200	201	200	200	199	200	199	200	200
140	200	200	200	199	200	201	200	200	200
	201	200	200	200	200	200	201	200	200
	200	200	200	199	200	200	199	200	200
160	199	198	198	198	197	196	194	192	183
	200	199	199	199	198	195	194	192	183
	200	199	199	199	197	195	195	193	183
180	190	187	186	185	178	172	166	156	138
	190	186	186	185	177	173	165	157	138
	190	186	187	184	177	173	165	157	139
200	137	136	130	125	125	114	108	102	87
	137	136	129	125	125	116	109	103	87
	137	136	130	124	126	115	109	102	88

уровня бинаризации может быть представлена формулой:

$$\alpha_{iju} = (\zeta_0 - \zeta_{iju}) / (\zeta_0 - \zeta_\infty), \quad (2)$$

где α_{iju} — уровень бинаризации пиродекстрина, полученного при i -й температуре, j -м времени нагревания для u -го параллельного измерения; ζ_0 — уровень бинаризации крахмала в начальный момент времени ($\tau = 0$); ζ_∞ — уровень бинаризации при степени пиродекстринизации крахмала, стремящейся к единице.

Необходимо отметить, что выражение (2) справедливо при следующих допущениях:

1) степень пиродекстринизации крахмала прямо пропорциональна интенсивности цвета получаемого декстрина;

2) по окончании процесса пиродекстринизации последующее воздействие не оказывает влияния на интенсивность цвета декстрина;

3) при степени пиродекстринизации крахмала, равной единице, достигается максимально возможная интенсивность цвета получаемого декстрина.

Вычисление значений степени пиродекстринизации в соответствии с выражением (2) осложнено трудностями количественного определения величины ζ_∞ , связанными с проблемой определения интенсивности цвета декстрина, отвечающей полной пиродекстринизации крахмала. Таким образом, выражение (2) было преобразовано к следующему виду:

$$\alpha_{iju} = \alpha_{0iju} C, \quad (3)$$

где $\alpha_{0iju} = (\zeta_0 - \zeta_{iju}) / \zeta_0$ — оценка степени пиродекстринизации крахмала при i -й температуре, j -м времени нагревания для u -го параллельного измерения; $C = \zeta_0 / (\zeta_0 - \zeta_\infty)$ — константа, зависящая от уровня бинаризации крахмала в начальный момент времени и декстрина со степенью пиродекстринизации, стремящейся к единице.

Так как константа C не зависит от температуры и времени проведения процесса, в данной работе для оценки степени пиродекстринизации крахмала использовали величину α_{0iju} .

Значимость влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала устанавливали посредством двухфакторного дисперсионного анализа с учетом взаимодействия факторов в соответствии с выражениями:

$$s_t^2 = \frac{1}{108} \left[\sum_{i=1}^5 \left(\sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (4)$$

$$s_\tau^2 = \frac{1}{120} \left[\sum_{j=1}^9 \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{9} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (5)$$

$$s_{t\tau}^2 = \frac{1}{96} \left[\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \left(\sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 - \frac{1}{45} \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right] -$$

$$- \frac{1}{4} \left(\frac{1}{2} s_t^2 + s_\tau^2 \right), \quad (6)$$

$$s_{\text{ош}}^2 = \frac{1}{90} \left[\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^9 \left(\sum_{u=1}^3 \alpha_{0iju} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где s_t^2 , s_τ^2 , $s_{t\tau}^2$, $s_{\text{ош}}^2$ — выборочные дисперсии, характеризующие вклад фактора температуры, времени, взаимодействия и случайности соответственно.

В данной работе для получения количественных зависимостей оценки степени пиродекстринизации крахмала от температуры и времени применяли множественную нелинейную регрессию. В качестве нелинейных моделей рассматривали степенную функцию и полином 3-й степени:

$$\alpha_0 = a_0 t^{a_1} \tau^{a_2}, \quad (8)$$

$$\alpha_0 = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + b_3 t^3 +$$

$$+ b_4 \tau + b_5 \tau^2 + b_6 \tau^3. \quad (9)$$

Выбор указанных моделей обусловлен получением соответствующих зависимостей в рамках однофакторного анализа данных, описание которых представлено ниже.

Первоначально проводили линеаризацию указанных зависимостей: в случае степенной функции — путем логарифмирования, для полинома 3-й степени — заменой переменных $x_1 = t$, $x_2 = t^2$, $x_3 = t^3$, $x_4 = \tau$, $x_5 = \tau^2$, $x_6 = \tau^3$. Таким образом, были получены уравнения множественной линейной регрессии:

$$\ln \alpha_0 = \ln a_0 + a_1 \ln t + a_2 \ln \tau, \quad (10)$$

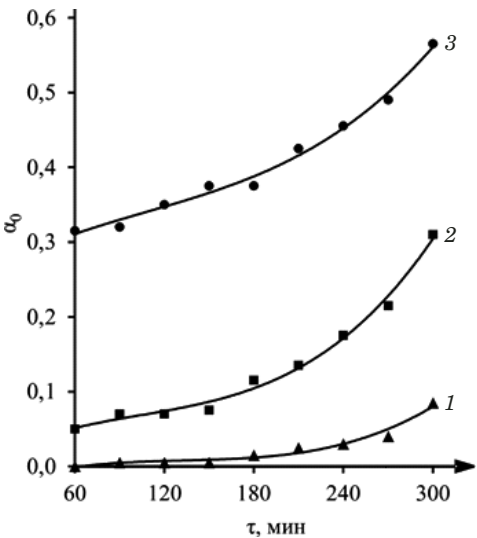


Рис. 3. Зависимости степени пиродекстринизации крахмала от времени при различных температурах нагревания: 1 — 160 °С; 2 — 180 °С; 3 — 200 °С

Fig. 3. Dependence of degree of starch pyrodegradation on the heating time at different temperatures: 1 — 160 °C; 2 — 180 °C; 3 — 200 °C

$$\alpha_0 = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6. \tag{11}$$

Коэффициенты *a* и *b* в указанных уравнениях определяли методом множественной корреляции [17, 18], что позволило найти условия наиболее благоприятного протекания процесса пиродекстринизации.

Обсуждение результатов

Проверка подозрительных результатов измерений уровня бинаризации в соответствии с выражением (1) показала наличие грубых ошибок, которые были исключены из выборки по результатам параллельных измерений в целях повышения точности полученных данных.

На основании численных значений уровня бинаризации (см. табл. 1) оценили степень пиродекстринизации крахмала (α_{0ijl}): на рис. 3 приведены ее зависимости от времени при различных температурах нагревания. Видно, что нагревание

крахмала при 160 °С (см. рис. 3, кривая 1) сопровождается незначительным ростом степени пиродекстринизации, достигающей спустя 300 мин значения 0,085. При температуре 180 °С (см. рис. 3, кривая 2) наблюдается изменение характера зависимости с заметным возрастанием величины α_0 . При 200 °С (см. рис. 3, кривая 3) достигаются максимальные значения степени пиродекстринизации в рамках рассматриваемого интервала времени. Указанные зависимости могут быть представлены в виде уравнений кубической регрессии с $R^2 > 0,95$. Стоит отметить, что при температуре процесса 120 и 140 °С рассчитанные значения α_0 не превышают 0,005. Так как указанные данные принимали значения в рамках ошибки метода, их изменение не учитывали, а значение α_0 для всего рассматриваемого интервала времени было принято равным нулю. Таким образом, можно сделать вывод, что в отсутствие катализатора нагревание крахмала при 200 °С обеспечивает минимальную длительность пиродекстринизации. При этом главным условием протекания данного процесса является температура выше 140 °С.

Для установления значимости влияния температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала проводили двухфакторный дисперсионный анализ с учетом взаимодействия факторов, исходными данными являлись численные значения оценок степени пиродекстринизации крахмала. Выборочные дисперсии, характеризующие вклад факторов температуры, времени, взаимодействия и случайности, вычисляли согласно выражениям (4) – (7) (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в рамках всех рассматриваемых гипотез H_0 дисперсионные отношения значительно превышают критические значения критерия Фишера $F_{0,95}(f_1, f_2)$ при соответствующих степенях свободы. Это опровергает справедливость всех сформулированных нулевых гипотез и подтверждает значимое влияние факторов температуры, времени и их взаимодействия на степень пиродекстринизации крахмала.

Использование метода множественной корреляции позволило определить коэффициенты *a* и

Таблица 2. Результаты дисперсионного анализа

Table 2. The results of ANOVA

Гипотеза H_0	Источник дисперсии	Число степеней свободы f	Выборочная дисперсия s^2	Отношение дисперсий $s^2/s_{\text{ош}}^2$	$F_{0,95}(f_1, f_2)$ [24]
О равенстве средних под влиянием t	t	4	$8,077 \cdot 10^{-1}$	$1,159 \cdot 10^5$	2,473
О равенстве средних под влиянием τ	τ	8	$2,209 \cdot 10^{-2}$	$3,171 \cdot 10^3$	2,043
Об отсутствии взаимодействия t и τ	$t\tau$	32	$5,491 \cdot 10^{-3}$	$7,881 \cdot 10^2$	1,572
	Ошибка	90	$6,967 \cdot 10^{-6}$		

b в уравнениях 8 – 11, а также оценить качество полученных регрессий (табл. 3).

Исходя из численных значений выборочных коэффициентов корреляции, приведенных в табл. 3, следует, что наибольшее воздействие на величину α_0 оказывает температура. В свою очередь, связь времени и α_0 выражена меньше, а в случае температуры и времени полностью отсутствует. Стоит отметить, что влияние друг на друга факторов x_1 и x_2 , x_1 и x_3 , x_2 и x_3 , x_4 и x_5 , x_4 и x_6 , x_5 и x_6 вызвано использованием одного и того же параметра, лежащего в основе соответствующих зависимых переменных x .

Дальнейшую оценку качества уравнений регрессии (10) и (11) проводили на основании численных значений коэффициента множественной корреляции (R) и детерминации (R^2). Для проверки значимости R^2 использовали F -критерий. В случае уравнений (10) и (11) рассчитанные значения критерия Фишера значительно превышают соответствующие им критические значения, что подтверждает возможность использования полученных уравнений для описания влияния температуры и времени на оценку степени пиродекстринизации крахмала. Учитывая, что коэффициент детерминации, полученный для уравнения (11), превышает соответствующий показатель, рассчитанный для уравнения (10), есть основание полагать, что наиболее достоверным математическим описанием процесса пиродекстринизации будет являться зависимость в виде полинома 3-й степени.

Полученная таким образом нелинейная модель множественной регрессии вида $\alpha_0 = f(t, \tau)$ была использована для построения диаграммы изотермической пиродекстринизации крахмала (рис. 4).

На рис. 4 наблюдается 5 областей, характеризующихся определенным интервалом значений величины α_0 . При $\alpha_0 = 0$ отражены условия, в рамках которых отсутствует протекание процес-

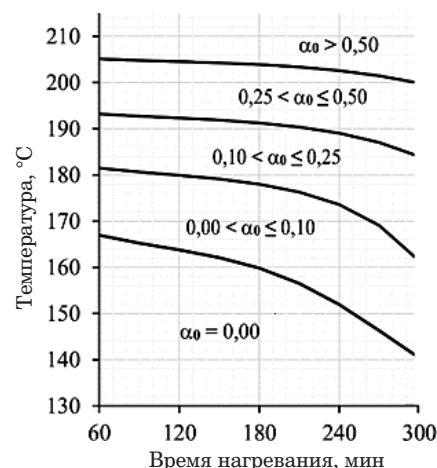


Рис. 4. Диаграмма изотермической пиродекстринизации крахмала

Fig. 4. Diagram of isothermal pyrodextrinization of starch

са пиродекстринизации. Данный вывод следует из выражения (3): любое действительное значение константы C приводит к $\alpha = 0$. В свою очередь, протекание процесса пиродекстринизации становится возможным при температуре выше 140 °C. Стоит учитывать, что для обеспечения протекания рассматриваемого процесса при относительно низкой температуре требуется высокая продолжительность нагревания, и наоборот, высокие значения температуры позволяют сократить длительность нагревания. Значения величины $\alpha_0 \in (0; 0,10]$ характеризуются низкой степенью пиродекстринизации крахмала. На участке от 60 до 300 мин температура находится в интервале 140,4 – 181,5 °C. В случае $\alpha_0 \in (0,10; 0,25]$ температурный интервал составляет 161,4 – 193,2 °C, если $\alpha_0 \in (0,25; 0,50]$ — 184,0 – 205,1 °C. При $\alpha_0 > 0,50$ достигаются относительно высокие значения степени пиродекстринизации крахмала. Определяющим фактором в данном случае

Таблица 3. Результаты множественного корреляционного анализа

Table 3. Results of multiple correlation analysis

Уравнение регрессии	Коэффициенты в уравнении	Выборочные коэффициенты корреляции	Показатели качества регрессии
(8), (10)	$a_0 = 5,789 \cdot 10^{-38}$, $a_1 = 1,501 \cdot 10^1$, $a_2 = 1,065$	$r_{\ln \alpha_0 \ln t}^* = 0,889$, $r_{\ln \alpha_0 \ln \tau}^* = 0,350$, $r_{\ln t \ln \tau}^* = 0,000$	$R = 0,955$, $R^2 = 0,913$, $n = 27$, $m = 2$, $k_1 = 2$, $k_2 = 24$, $F = 125,7$, $F_{0,95}(k_1, k_2) = 3,4028$ [19]
(9), (11)	$b_0 = -1,342 \cdot 10^1$, $b_1 = 2,464 \cdot 10^{-1}$, $b_2 = -1,539 \cdot 10^{-3}$, $b_3 = 3,257 \cdot 10^{-6}$, $b_4 = 6,316 \cdot 10^{-4}$, $b_5 = -3,671 \cdot 10^{-6}$, $b_6 = 1,084 \cdot 10^{-8}$	$r_{\alpha_0 x_1}^* = 0,898$, $r_{\alpha_0 x_2}^* = 0,905$, $r_{\alpha_0 x_3}^* = 0,911$, $r_{\alpha_0 x_4}^* = 0,331$, $r_{\alpha_0 x_5}^* = 0,345$, $r_{\alpha_0 x_6}^* = 0,348$, $r_{x_1 x_2}^* = 0,999$, $r_{x_1 x_3}^* = 0,998$, $r_{x_1 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_1 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_1 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_3}^* = 0,999$, $r_{x_2 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_2 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_4}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_5}^* = 0,000$, $r_{x_3 x_6}^* = 0,000$, $r_{x_4 x_5}^* = 0,983$, $r_{x_4 x_6}^* = 0,946$, $r_{x_5 x_6}^* = 0,989$	$R = 0,994$, $R^2 = 0,987$, $n = 27$, $m = 6$, $k_1 = 6$, $k_2 = 20$, $F = 254,9$, $F_{0,95}(k_1, k_2) = 2,5990$ [19]

Примечание: n — количество опытов; m — число факторов; $k_1 = m$; $k_2 = n - m - 1$.

является температура, которая должна составлять более 199,9 °C.

Таким образом, диаграмма, показанная на рис. 4, отражает условия получения декстринов с различной степенью пиродекстринизации и может быть использована в промышленности при определении условий термической обработки крахмала в отсутствие катализаторов.

Заключение

Широкое распространение промышленного способа получения декстринов путем термической обработки крахмала при отсутствии катализатора определяет необходимость совершенствования существующих методов контроля показателей качества указанных материалов. В данном случае оценка завершенности промышленного процесса возможна посредством контроля степени пиродекстринизации крахмала. Учитывая связь этого параметра с интенсивностью цвета декстрина, в настоящей работе рассмотрено использование метода бинарной цифровой цветометрии для оценки степени пиродекстринизации. Интенсивность цвета оценивали путем измерения уровня бинаризации с использованием специализированного программного средства для количественного анализа изображений. Влияние температуры и времени нагревания на степень пиродекстринизации крахмала оценивали посредством двухфакторного дисперсионного анализа, результаты которого свидетельствуют о значимом влиянии рассматриваемых факторов. Множественной нелинейной регрессией получены количественные зависимости, описывающие взаимосвязь температуры и времени нагревания с величиной α_0 . Установлено, что наиболее достоверная зависимость описывается полиномом 3-й степени. Для определения оптимальных условий протекания процесса построена диаграмма изотермической пиродекстринизации.

Результаты, представленные в данной работе, доказывают применимость метода бинарной цифровой цветометрии для оценки степени пиродекстринизации крахмала. Рассматриваемый метод обеспечивает получение воспроизводимых результатов, не требует специального аппаратного оформления и может быть реализован в полевых условиях. Полученные результаты могут быть использованы при промышленной пиродекстринизации крахмала для определения условий и контроля протекания данного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lei N., Chai S., Xu M., et al.** Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study / *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 147. P. 109 – 116. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.060

2. **Gupta D., Singh A., Jaiswal R., et al.** Functional characteristics, dry heating and irradiation treatment of starch — A short review / *AUDJG — Food Technology*. 2020. Vol. 44. P. 212 – 229. DOI: 10.35219/foodtechnology.2020.1.13
3. **Bai Y., Shi Y. C.** Chemical structures in pyrodextrin determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy / *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 151. P. 426 – 433. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.058
4. **Laurentin A., Cárdenas M., Ruales J., et al.** Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources / *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. P. 5510 – 5515. DOI: 10.1021/JF0341518
5. **Chena J., Xiao J., Wang Z., et al.** Effects of reaction condition on glycosidic linkage structure, physical-chemical properties and in vitro digestibility of pyrodextrins prepared from native waxy maize starch / *Food Chem.* 2020. Vol. 320. 126491. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126491
6. **Bai Y., Cai L., Douth J., et al.** Structural Changes from Native Waxy Maize Starch Granules to Cold Water-Soluble Pyrodextrin during Thermal Treatment / *J. Agric. Food Chem.* 2014. Vol. 62. P. 4186 – 4194. DOI: 10.1021/jf5000858
7. **Han X., Kang J., Bai Y., et al.** Structure of pyrodextrin in relation to its retrogradation properties / *Food Chem.* 2018. Vol. 242. P. 169 – 173. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.09.015
8. **Srivastava H. C., Parnar R. S., Dave G. B.** Studies on Dextrinization. Part I. Pyrodextrinization of Corn Starch in the Absence of Any Added Catalyst / *Starch*. 1970. Vol. 22. N 2. P. 49 – 54. DOI: 10.1002/star.19700220204
9. **Lin C. L., Lin J. H., Zeng H. M., et al.** Indigestible pyrodextrins prepared from corn starch in the presence of glacial acetic acid / *Carbohydr. Polym.* 2018. Vol. 188. P. 68 – 75. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.087
10. **Le Thanh-Blicharz J., Blaszcak W., Szwengiel A., et al.** Molecular and Supramolecular Structure of Commercial Pyrodextrins / *J. Food Sci.* 2016. Vol. 81. N 9. P. 135 – 142. DOI: 10.1111/1750-3841.13401
11. **Li H., Ji J., Yang L., et al.** Structural and physicochemical property changes during pyroconversion of native maize starch / *Carbohydr. Polym.* 2020. Vol. 245. 116560. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116560
12. **Campechano-Carrera E., Corona-Cruz A., Chel-Guerreiro L., Betancur-Ancona D.** Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches / *Food Hydrocolloids*. 2007. Vol. 21. P. 472 – 479. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.06.006
13. ГОСТ 6034–2014. Декстрины. Технические условия. — М.: Стандартинформ, 2017. — 10 с.
14. ГОСТ 7698–1993. Крахмал. Правила приемки и методы анализа. — Минск, 1995. — 40 с.
15. **Иванов В. М., Кузнецова О. В.** Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / *Успехи химии*. 2001. Т. 70. № 5. С. 411 – 428. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
16. **Шульц Э. В., Моногарова О. В., Осолок К. В.** Цифровая цветометрия: аналитические возможности и перспективы использования / *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2019. Т. 60. № 2. С. 79 – 87. DOI: 10.3103/S002713141902007X
17. **Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. — М.: Высшая школа, 1985. — 327 с.
18. **Арасланкин С. В., Кострюков С. Г., Томилин О. Б.** Современные методы технико-экономической оптимизации составов сухих строительных смесей (часть II) / *ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2019. № 1. С. 56 – 65.
19. **Большев Л. Н., Смирнов И. В.** Таблицы математической статистики. — М.: Наука, 1983. — 416 с.

REFERENCES

1. **Lei N., Chai S., Xu M., et al.** Effect of dry heating treatment on multi-levels of structure and physicochemical properties of maize starch: A thermodynamic study / *Int. J. Biol. Macromol.*

2020. Vol. 147. P. 109 – 116.
DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.060
2. **Gupta D., Singh A., Jaiswal R., et al.** Functional characteristics, dry heating and irradiation treatment of starch — A short review / AUDJG — Food Technology. 2020. Vol. 44. P. 212 – 229. DOI: 10.35219/foodtechnology.2020.1.13
 3. **Bai Y., Shi Y. C.** Chemical structures in pyrodextrin determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy / Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 151. P. 426 – 433.
DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.058
 4. **Laurentin A., Cárdenas M., Ruales J., et al.** Preparation of indigestible pyrodextrins from different starch sources / J. Agric. Food Chem. 2003. Vol. 51. P. 5510 – 5515.
DOI: 10.1021/JF0341518
 5. **Chena J., Xiao J., Wang Z., et al.** Effects of reaction condition on glycosidic linkage structure, physical-chemical properties and in vitro digestibility of pyrodextrins prepared from native waxy maize starch / Food Chem. 2020. Vol. 320. 126491. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126491
 6. **Bai Y., Cai L., Douth J., et al.** Structural Changes from Native Waxy Maize Starch Granules to Cold Water-Soluble Pyrodextrin during Thermal Treatment / J. Agric. Food Chem. 2014. Vol. 62. P. 4186 – 4194. DOI: 10.1021/jf5000858
 7. **Han X., Kang J., Bai Y., et al.** Structure of pyrodextrin in relation to its retrogradation properties / Food Chem. 2018. Vol. 242. P. 169 – 173. DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.09.015
 8. **Srivastava H. C., Parnar R. S., Dave G. B.** Studies on Dextrinization. Part I. Pyrodextrinization of Corn Starch in the Absence of Any Added Catalyst / Starch. 1970. Vol. 22. N 2. P. 49 – 54. DOI: 10.1002/star.19700220204
 9. **Lin C. L., Lin J. H., Zeng H. M., et al.** Indigestible pyrodextrins prepared from corn starch in the presence of glacial acetic acid / Carbohydr. Polym. 2018. Vol. 188. P. 68 – 75. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.01.087
 10. **Le Thanh-Blicharz J., Błaszczak W., Szwengiel A., et al.** Molecular and Supermolecular Structure of Commercial Pyrodextrins / J. Food Sci. 2016. Vol. 81. N 9. P. 135 – 142. DOI: 10.1111/1750-3841.13401
 11. **Li H., Ji J., Yang L., et al.** Structural and physicochemical property changes during pyroconversion of native maize starch / Carbohydr. Polym. 2020. Vol. 245. 116560. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116560
 12. **Campechano-Carrera E., Corona-Cruz A., Chel-Guerero L., Betancur-Ancona D.** Effect of pyrodextrinization on available starch content of Lima bean (*Phaseolus lunatus*) and Cowpea (*Vigna unguiculata*) starches / Food Hydrocolloids. 2007. Vol. 21. P. 472 – 479. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2006.06.006
 13. State Standard GOST 6034–2014. Dextrins. Technical conditions. — Moscow: Standartinform, 2017. — 10 p. [in Russian].
 14. Interstate Standard GOST 7698–1993. Starch. Acceptance rules and methods of analysis. — Minsk, 1995. — 40 p. [in Russian].
 15. **Ivanov V. M., Kuznetsova O. V.** Chemical colorimetry: potential of the method, application areas and future prospects / Russ. Chem. Rev. 2001. Vol. 70. N 5. P. 357 – 372. DOI: 10.1070/RC2001v070n05ABEH000636
 16. **Shults E. V., Monogorova O. V., Oskolok K. V.** Digital colorimetry: analytical possibilities and prospects of use / Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2019. Vol. 60. N 2. P. 79 – 87 [in Russian]. DOI: 10.3103/S002713141902007X
 17. **Akhnazarova S. L., Kafarov V. V.** Methods for optimizing an experiment in chemical technology: A textbook for chemical engineering specialties of universities. — Moscow: Vysshaya shkola, 1985. — 327 p. [in Russian].
 18. **Araslankin S. V., Kostryukov S. G., Tomilin O. B.** Modern methods in technical and economic optimization of compositions of dry mixtures (part II) / ALITinform: Cement. Concrete. Dry mixtures. 2019. N 1. P. 56 – 65 [in Russian].
 19. **Bolshev L. N., Smirnov I. V.** Tables of mathematical statistics. — Moscow: Nauka, 1983. — 416 p. [in Russian].