

## ZMIANY WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH SKROBI ZIEMNIACZANEJ WYWOŁANE PROCESEM UTLENIANIA

*Sławomir Pietrzyk, Teresa Fortuna*

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności,  
Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja w Krakowie

### Wstęp

Skrobia, obok celulozy, jest najbardziej rozpowszechnionym polisacharydem u roślin. W związku z charakterystycznymi właściwościami fizykochemicznymi skrobia znajduje coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki. Właściwości fizykochemiczne skrobi są naturalnie zróżnicowane i wynikają zarówno z budowy cząsteczki, jak i ze składu oraz struktury gałęzdek skrobiowych [LESZCZYŃSKI 2001].

Dzięki swej strukturze skrobia łatwo ulega reakcjom modyfikacji czynnikami fizycznymi, chemicznymi lub enzymatycznymi. Prowadzi to do uzyskania skrobi modyfikowanych o odpowiednich cechach fizykochemicznych i organoleptycznych.

Skrobia modyfikowana według POLSKIEJ NORMY [1987] jest to skrobia naturalna, obrabiana w sposób zmieniający jedną lub więcej jej początkowych właściwości fizycznych lub chemicznych.

Skrobie modyfikowane produkuje się jako substancje pomocnicze z przeznaczeniem dla różnych gałęzi przemysłu. Głównymi odbiorcami skrobi modyfikowanych są przemysły: spożywczy, papierniczy, włókienniczy, wiertniczy, odlewniczy [TOMASIK 2000].

Modyfikacja skrobi dla przemysłu spożywczego ma na celu przede wszystkim zmianę jej właściwości reologicznych. One bowiem decydują w dużej mierze o przydatności preparatów skrobiowych dla przemysłu. Skrobie modyfikowane znalazły zastosowanie m.in. jako zagęstniki i pomocnicze środki żelujące (sosy, galaretki, budynie itp.) [NADISON 1995; WALKOWSKI, LEWANDOWICZ 2004].

Najbardziej podatną na modyfikacje jest skrobia ziemniaczana. Wynika to między innymi z łatwiejszej penetracji substancji chemicznych do gałęzki skrobi ziemniaczanej. Wielu specjalistów z dziedziny przetwórstwa skrobiowego uważa, że zważywszy na wyjątkowe walory skrobi ziemniaczanej, jej modyfikacje powinny ograniczać się do produkcji preparatów spożywczych, a przetwórstwo do celów przemysłowych winno być maksymalnie ograniczone ze względów ekonomicznych i ekologicznych [LESZCZYŃSKI 2001; WALKOWSKI, LEWANDOWICZ 2004].

Celem pracy było przebadanie i porównanie właściwości fizykochemicznych skrobi ziemniaczanej utlenionej: chloranem(I) sodu, chloranem(III) sodu i nad-tlenkiem wodoru.

## Materiał i metody

Materiał do badań stanowiła skrobia ziemniaczana „Superior”, wyprodukowana w Zakładach Przemysłu Zbożowego w Niechlowie, którą poddano procesowi utleniania trzema metodami.

### I Metoda

Utlenianie chloranem(I) sodu wg FORSELL i in. [1995] prowadzono w 40% zawiesinie wodnej skrobi poprzez dodanie NaOCl (0,4 g·100 g<sup>-1</sup> s.m. skrobi). Modyfikację przeprowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając zawiesinę w środowisku alkalicznym (pH = 10,0), przez 50 minut. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano roztworem 1 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·dm<sup>-3</sup> do pH = 7,0.

### II Metoda

Modyfikację nad-tlenkiem wodoru przeprowadzono w 42% zawiesinie wodnej skrobi (z dodatkiem CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O o stężeniu 0,1 g·100 g<sup>-1</sup> s.m. skrobi) wg PAROVUORI i in. [1995]. Mieszaninę ogrzewano w temp. 40°C. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano kroplami 30% roztwór H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tak, aby jego końcowe stężenie wynosiło 2 g·100 g<sup>-1</sup> s.m. skrobi. Mieszaninę ogrzewano jeszcze przez 60 minut.

### III Metoda

Modyfikację skrobi przy użyciu chloranu(III) sodu w obecności formaldehydu przeprowadzono zgodnie z metodą HEBEISH'A i in. [1992]. Sporządzono 28% zawiesinę wodną skrobi przy użyciu chloranu(III) sodu (1 g·100 g<sup>-1</sup> s.m. skrobi) w obecności formaldehydu (0,3 g·100 g<sup>-1</sup> s.m. skrobi). Następnie zawiesinę mieszano w temperaturze 50°C przez 90 minut.

Otrzymane skrobie modyfikowane przemywano wodą destylowaną w ilości ok. 0,5 dm<sup>3</sup>, suszono w temperaturze pokojowej 48 godzin, rozdrabniano i przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,2 mm.

W skrobiach naturalnych i utlenionych oznaczono:

- zawartość grup karboksylowych zgodnie z NORMA ISO 11214 [1996],
- zawartość grup aldehydowych wg Potze'a [POTZE, HIEMSTRA 1963],
- zawartość fosforu całkowitego po poprzedniej mineralizacji na mokro metodą MARSH'A [1959],
- zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie w temperaturze 60°C i 80°C zmodyfikowaną metodą Leach'a [RICHTER i in. 1968],
- charakterystykę kleikowania wodnych dyspersji skrobiowych wykonano w wiskozymetrze rotacyjnym Rheotest 2 przy stężeniu 3,2 g·100 g<sup>-1</sup>. Próbkę ogrzewano przy ciągłym mieszaniu mieszadłem od temperatury 50°C do temperatury kleikowania. Następnie po skleikowaniu skrobi jako aparatu

pomiarowego użyto walca (próbkę mieszano z szybkością 27 obrotów na minutę) i dalej ogrzewano do temperatury 96°C, przetrzymywano ją w tej temperaturze przez 20 min, z kolei chłodzono do 50°C i przetrzymywano w tej temperaturze przez 10 min. Programowany wzrost i spadek temperatury wynosił 1,5°C na min. Wartości lepkości i temperatury odczytywano w następujących punktach charakterystyki kleikowania: temperatura kleikowania ( $T_k$ ), (°C), maksimum lepkości ( $\eta_{max}$ ), (mPa·s), temperatura przy maksimum lepkości ( $t_{max}$ ), (°C), lepkość w temperaturze 96°C ( $\eta_{96}^{\circ C}$ ), (mPa·s), lepkość po 20 minutach ogrzewania w temperaturze 96°C ( $\eta_{96}^{\circ C/20}$ ), (mPa·s), lepkość po ochłodzeniu w temperaturze 50°C ( $\eta_{50}^{\circ C}$ ), (mPa·s), lepkość po 10 minutach przetrzymywania w temperaturze 50°C ( $\eta_{50}^{\circ C/10}$ ), (mPa·s [WINKLER i in. 1971].

- krzywe płynięcia roztworów skrobi wyjściowych i utlenionych wykonano w reometrze rotacyjnym Rheolab MC 1 (Physica Messtechnik GmbH, Niemcy) w temperaturze  $50 \pm 0,2^\circ\text{C}$ , stosując jako system pomiarowy współosiowe cylindry (dla skrobi wyjściowych i utlenionych chloranem(III) sodu średnice cylindrów: zewnętrzny 27,12 mm, wewnętrzny 25,00 mm, oraz dla skrobi utlenionych chloranem(I) sodu i nadtlenkiem wodoru – zewnętrzny 48,8 mm i wewnętrzny 45 mm). Sporządzono zawiesinę wodną skrobi naturalnej i utlenionej o stężeniu 10% (w/w). Zawiesinę wodną skrobi ogrzewano w łaźni wodnej, w temperaturze 95°C przez 30 minut, mieszając mieszadłem elektrycznym z prędkością 325 obr./min. Następnie otrzymany roztwór umieszczono w elemencie pomiarowym reometru i termostawiano do temperatury pomiaru w czasie 10 minut. Krzywe płynięcia wyznaczono według następującego programu: wzrost szybkości ścinania w zakresie 1–300 s<sup>-1</sup> w czasie 5 minut. Wyznaczone krzywe płynięcia dopasowano do modelu reologicznego Ostwalda de Waele'a [STEFFE 1996].

$$\tau = K (\dot{\gamma})^n \text{ (Pa)},$$

gdzie:

$\tau$  – naprężenie ścinające (Pa),

K – współczynnik konsystencji (Pa·s<sup>n</sup>)

n – wskaźnik płynięcia

( $\dot{\gamma}$ ) – szybkość ścinania (s<sup>-1</sup>)

W celu określenia istotności różnic zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji oraz test Duncana.

## Wyniki i dyskusja

W tabeli nr 1 przedstawiono zawartość grup karboksylowych i aldehydowych w skrobiach utlenionych. Chloran(III) sodu okazał się utleniaczem najmniej efektywnym z zastosowanych, gdyż spowodował wytworzenie najmniejszej ilości zarówno grup karboksylowych, jak i aldehydowych. Z literatury wynika [HEBEISH i in. 1989, 1992; PAROVUORI i in. 1995], iż mechanizm reakcji utleniania skrobi zastosowanymi czynnikami jest odmienny i składa się z kilku etapów. Prawdopodobnie jeden z etapów utleniania chloranem(III) sodu mógł przebiegać stosunkowo wolno i spowodowało to małą efektywność całego procesu utleniania. Zastosowa-

wane warunki modyfikacji z chloranem(III) sodu powodowały wytworzenie grup karboksylowych i aldehydowych na podobnym poziomie, co zostało stwierdzone we wcześniejszych badaniach [FORTUNA i in. 2002; FORTUNA, PIETRZYK 2002], jak i innych badaczy [HEBEISH 1992]. Największy przyrost zawartości grup karboksylowych spowodował chloran(I) sodu, natomiast aldehydowych – nadtlenek wodoru. Jak podają dane literaturowe [GRZEŚKOWIAK 1978; ZHU i in. 1998] nadtlenek wodoru charakteryzuje się tym, że w trakcie procesu utleniania skrobi powoduje większą depolimeryzację łańcucha skrobiowego, co związane jest z wytworzeniem grup aldehydowych. Odmienne jest w przypadku chloranu(I) sodu, gdzie proces utleniania zmierza w większym stopniu w kierunku wytworzenia grup karboksylowych niż aldehydowych [WANG, WANG 2003]. Zawartość grup karboksylowych w skrobiach utlenionych jest wg BORUCHA [1970] wskaźnikiem określającym stopień utlenienia skrobi.

Tabela 1; Table 1

Zawartość grup karboksylowych i aldehydowych w skrobi ziemniaczanej utlenionej  
Content of carboxyl and aldehyde groups in potato oxidized starch

Skrobia ziemniaczana Potato starch	Zawartość grup karboksylowych Content of carboxyl groups (% COOH)	Zawartość grup aldehydowych Content of aldehyde groups (% CHO)
Utleniona NaOCl NaOCl oxidized	0,432	0,054
Utleniona H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidized	0,351	0,157
Utleniona NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> oxidized	0,008	0,017

Tabela 2; Table 2

Zawartość fosforu całkowitego i amylozy w skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu  
Content of total phosphorus and amylose in potato starch before and after oxidation

Skrobia ziemniaczana Potato starch	Zawartość fosforu całkowitego Content of total phosphorus (mg P-100 g <sup>-1</sup> s.m.; DM)	Zawartość amylozy Content of amylose (g-100 g <sup>-1</sup> s.m.; DM)
Naturalna Native	86,8	29,7
Utleniona NaOCl NaOCl oxidized	83,2a	20,6
Utleniona H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidized	82,6a	23,3
Utleniona NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> oxidized	79,2	27,7

Małymi literami oznaczono wartości średnie nieróżniące się statystycznie istotnie na poziomie  $\alpha = 0,05$ ; The same small letters indicate mean values that are not significantly different at  $\alpha = 0.05$

Zawartość fosforu całkowitego w uzyskanych skrobiach modyfikowanych była niższa od zawartości fosforu w skrobi wyjściowej (tab. 2). Największe obniżenie (ok. 9%) spowodowała modyfikacja z użyciem chloranu(III) sodu. Obniżenie zawartości fosforu jest prawdopodobnie spowodowane uwalnianiem się go

w trakcie modyfikacji, a następnie wymywaniem w czasie otrzymania skrobi modyfikowanych. Fosfor w skrobiach ziemniaczanych występuje w postaci kwasu ortofosforowego (w środowisku zasadowym łatwiej się odszczępia i uwalnia) odmiennie niż jest to w skrobiach zbożowych, gdzie występuje w postaci fosfolipidów [JANE i in. 1996]. W skrobiach ziemniaczanych utlenionych obniżenie jego zawartości jest większe niż w skrobiach zbożowych [FORTUNA i in. 2002; PIETRZYK i in. 2006].

Utlenianie skrobi spowodowało również obniżenie zawartości amylozy (tab. 2). Największe obniżenie spowodował chloran(I) sodu (ok. 30%) i nadtlenek wodoru (ok. 22%). Obniżenie to związane jest z depolimeryzacją skrobi, która zachodzi w trakcie procesu utleniania. AUTIO i in. [1996] wykazali, że stopień depolimeryzacji amylozy w skrobi jęczmiennej w wyniku działania chloranu(I) sodu jest równy stopniowi depolimeryzacji amylozy uzyskanemu po hydrolizie 1 molowym kwasem solnym. VEELAERT i in [1994] stwierdzili, iż zawartość amylozy w skrobi ziemniaczanej utlenionej metajodanem(VII) sodu maleje wraz ze wzrostem utlenienia.

Tabela 3; Table 3

Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu

Water binding capacity and solubility of potato starch before and after oxidation

Skrobia ziemniaczana; Potato starch	Zdolność wiązania wody Water binding capacity (g·g <sup>-1</sup> s.m.)		Rozpuszczalność w wodzie Solubility in water (%)	
	temp. 60°C	temp. 80°C	temp. 60°C	temp. 80°C
Naturalna; Native	1,5a	55,3	1,6a	21,1
Utleniona NaOCl NaOCl oxidized	3,8	X	18,2	100
Utleniona H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidized	1,0a	X	3,6	100
Utleniona NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> oxidized	1,0a	X	0,4a	100

Małymi literami oznaczono wartości średnie nieróżniące się statystycznie istotnie na poziomie  $\alpha = 0,05$ ; The same small letters indicate mean values that are not significantly different at  $\alpha = 0,05$

X preparat całkowicie się rozpuścił; preparation was completely dissolved

Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność skrobi w wodzie w temp. 60°C (tab. 3) nie zmieniła się znacząco po procesie modyfikacji wszystkimi zastosowanymi utleniaczami. Wyjątek stanowiły skrobia utleniona chloranem(I) sodu (zdolność wiązania wody wzrosła z 1,5 g·g<sup>-1</sup> s.m. do 3,8 g·g<sup>-1</sup> s.m., rozpuszczalność z 1,6% do 18,2%) oraz skrobia utleniona nadtlakiem wodoru (rozpuszczalność wzrosła z 1,6% do 3,6%). W temp. 80°C natomiast uzyskane preparaty skrobi modyfikowanych całkowicie się rozpuściły (tab. 3). Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi uzależnione jest od masy cząsteczkowej skrobi [HOVER 2001], która ulega zmniejszeniu w wyniku depolimeryzacji łańcuchów w trakcie procesów utleniania. Również obecność nowo wytworzonych grup karboksylowych powoduje łatwiejsze i obszerniejsze wnikanie wody do wnętrza ziarna [WANG, WANG 2003]. Wynika z tego, że skrobie utlenione powinny mniej

wiązać wody i łatwiej ulegać rozpuszczeniu w wodzie, co zostało potwierdzone w niniejszej pracy w temp. 80°C. FORSELL i in. [1995], AUTIO i in. [1996], WANG i WANG [2003] w swoich badaniach stwierdzili zmniejszenie zdolności wiązania wody i wzrost rozpuszczalności wraz ze stopniem utlenienia skrobi.

Tabela 4; Table 4

Charakterystyka kleikowania skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu  
Gelatinization characteristics of potato starch before and after oxidation

Skrobia ziemniaczana Potato starch	T <sub>k</sub> (°C)	η <sub>max</sub> (mPa·s)	T <sub>max</sub> (°C)	η <sub>96°C</sub> (mPa·s)	η <sub>96/20</sub> (mPa·s)	η <sub>50°C</sub> (mPa·s)	η <sub>50/10</sub> (mPa·s)
Naturalna; Native	68	427a	75 b	24c	20d	735	753
Utleniona NaOCl NaOCl oxidized	*	*	*	*	*	*	*
Utleniona H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidized	*	*	*	*	*	*	*
Utleniona NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> oxidized	67,5	447a	76 b	32e	10d	279	289

\* Lepkość poniżej zakresu czułości aparatu; Viscosity less than viscosimeter sensitivity

T<sub>k</sub> temperatura kleikowania; gelatinization temperature

η<sub>max</sub> lepkość maksymalna; maximum viscosity

T<sub>max</sub> temperatura przy maksymalnej lepkości; temperature of maximum viscosity

η<sub>96°C</sub> lepkość w temperaturze 96°C; viscosity at 96°C

η<sub>96/20</sub> lepkość po 20 minutach ogrzewania w temperaturze 96°C; viscosity after 20 min heating at 96°C

η<sub>50°C</sub> lepkość po ochłodzeniu w temperaturze 50°C; viscosity after cooling to 50°C

η<sub>50/10</sub> lepkość po 10 minutach przetrzymywania w temperaturze 50°C; viscosity after 10 min at 50°C

Małymi literami oznaczono wartości średnie nieróżniące się statystycznie istotnie na poziomie α = 0.05; The same small letters indicate mean values that are not significantly different at α = 0.05

Uzyskane wskaźniki charakterystyki kleikowania skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu zamieszczono w tabeli 4.

Procesy utleniania skrobi ziemniaczanej chloranem(I) sodu i nadtlenkiem wodoru tak obniżyły lepkość uzyskanych preparatów modyfikowanych, że znajdowały się one poniżej zakresu czułości aparatu i nie można było wyznaczyć wskaźników charakterystyki kleikowania przy takim stężeniu, jak w przypadku skrobi naturalnej.

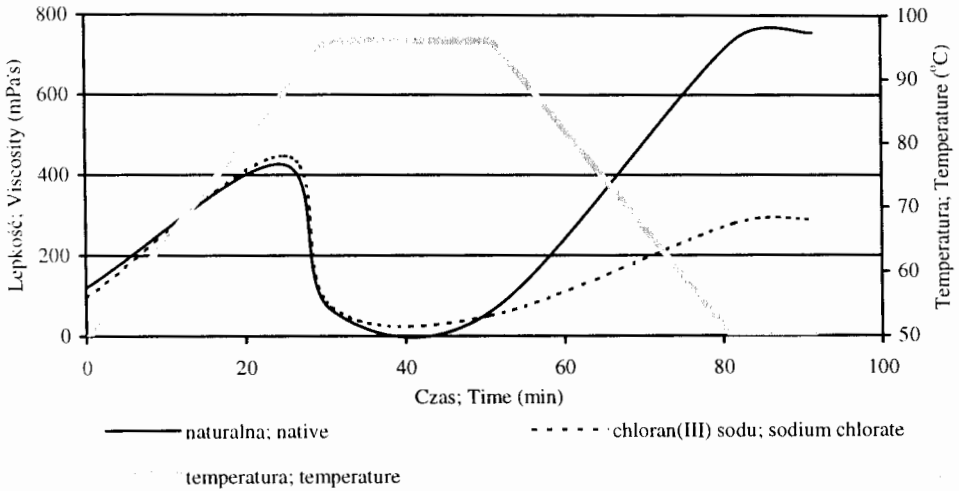
Modyfikacja skrobi ziemniaczanej chloranem(III) sodu spowodowała jedynie minimalne obniżenie temperatury kleikowania oraz obniżenie lepkości w czasie ochładzania kleiku i przetrzymywania go przez 10 min w temperaturze 50°C.

Zaobserwowane różnice w charakterystyce kleikowania pomiędzy skrobią naturalną i uzyskanymi modyfikatami przypuszczalnie spowodowane są zmniejszeniem masy cząsteczkowej skrobi. Wynika to z hydrolizy zachodzącej równocześnie z procesem utleniania. Zmniejszenie masy cząsteczkowej powoduje obniżenie temperatury kleikowania oraz lepkości uzyskanych modyfikatów. Jest to zgodne z danymi literatury [GRZEŚKOWIAK 1978; FORTUNA, PIETRZYK 2002].

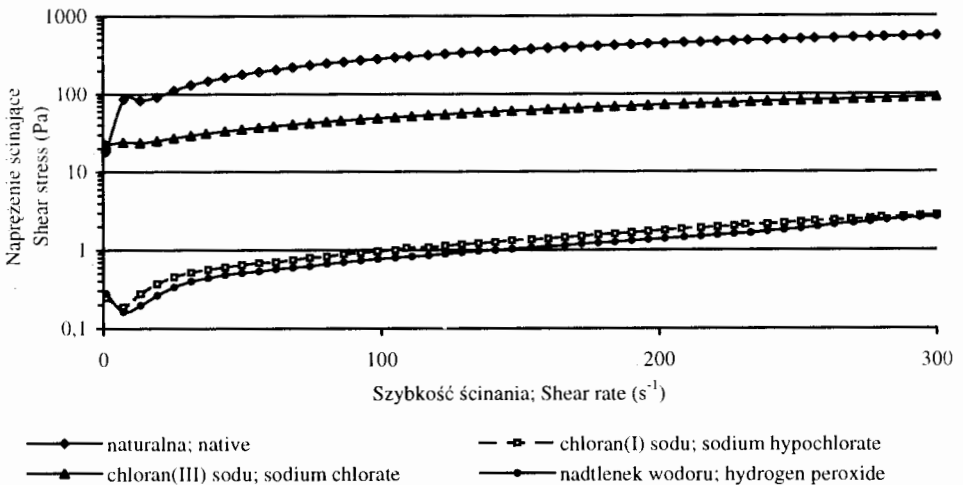
Wg KUAKPEKTOON'A i WANG'A [2001] skrobiec o niskim stopniu utlenienia wykazują wzrost lepkości w porównaniu do skrobi naturalnych. Spowodowane to jest oddziaływaniem elektrostatycznym grup karboksylowych, powoduje to łagodniejszy proces pęcznienia ziaren skrobi. W wyniku tego zjawiska woda ma łatwiejszy dostęp do wnętrza ziarna skrobiowego. Taki wzrost lepkości kleiku w trakcie

ogrzewania do temp. 96°C zaobserwowano w przypadku skrobi utlenionej chlora-  
nem(III) sodu. Był to jednak wzrost statystycznie nieistotny.

Krzywe płynięcia wyznaczono w zakresie szybkości ścinania, wynoszącym  
1–300·s<sup>-1</sup>. Skrobia naturalna i uzyskane utlenione modyfikaty przy maksymalnej  
szybkości ścinania wykazywały odmienne maksymalne wartości naprężeń styczn-  
nych. Zatem wartość naprężenia stycznego w badanych skrobiach naturalnej  
i utlenionych wzrasta wraz z szybkością ścinania, co jest zgodne z danymi litera-  
tury [KANTOUCH, TAWFIK 1998].



Rys. 1. Charakterystyka kleikowania skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu  
Fig. 1. Gelatinization characteristics of potato starch before and after oxidation



Rys. 2. Krzywe płynięcia 10% kleików skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu  
Fig. 2. Flowing curves of 10% gels of potato starch before and after oxidation

Proces utlenienia w skrobi ziemniaczanej (rys. 2) spowodował obniżenie wartości naprężenia stycznego w całym zakresie pomiaru w stosunku do skrobi naturalnej. Największe obniżenie stwierdzono w skrobi modyfikowanej chlora-  
nem(I) sodu i nadtlutkiem wodoru.

W tabeli 5 pokazano stopień dopasowania modelu Ostwalda de Waele'a dla przepływów skrobi naturalnej i jej modyfikatów. Można zauważyć, że model ten jest we właściwy sposób dopasowany. Świadczą o tym wartości współczynnika determinacji  $R^2$ , którego wartość wahała się w granicach od 0,8832 dla skrobi utlenionej nadtlutkiem wodoru do 0,9986 dla skrobi naturalnej.

Tabela 5; Table 5

Parametry reologiczne modelu Ostwalda de Waele'a  
10% roztworów skrobi ziemniaczanej przed i po utlenieniu  
Rheological parameters of Ostwald de Waele's model for 10% glue of potato  
starch before and after oxidation

Skrobia ziemniaczana Potato starch	Modeli Ostwalda de Waele'a		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
Naturalna; Native	17,82	0,60	0,9986
Utleniona NaOCl NaOCl oxidized	0,08	0,58	0,9383
Utleniona H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oxidized	0,07	0,58	0,8832
Utleniona NaClO <sub>2</sub> NaClO <sub>2</sub> oxidized	10,90	0,35	0,9514

K współczynnik konsystencji; consistenci coefficient

n wykładnik płynięcia; flow behaviour index

R<sup>2</sup> współczynnik determinacji; determination coefficient

Parametrami modelu Ostwalda de Waele'a opisującymi krzywe płynięcia są współczynnik konsystencji (K) oraz wskaźnik płynięcia (n). Wskaźnik „n” jest miarą odstępstwa od przepływu newtonowskiego, im jest bliższy 1, to przepływ ma charakter bardziej newtonowski. Wartości wskaźników „n” dla badanej skrobi naturalnej i utlenionych zawierały się w przedziale od 0,35 do 0,60. W związku z tym, skrobię naturalną i preparaty modyfikowane można zakwalifikować do płynów rozrzedzonych ścinaniem, co zgodne jest z literaturą [BRZEZINSKI i in. 1999; FORTUNA i in. 2004]. Natomiast współczynnik „K” jest miarą lepkości. Im wartość „K” jest większa, tym płyn jest bardziej lepki. Z przeprowadzonych badań wynika, że proces utleniania (wszystkimi utleniaczami) spowodował w skrobiach obniżenie lepkości.

## Wnioski

1. Utlenianie skrobi ziemniaczanej chlora-  
nem(I) sodu i nadtlutkiem wodoru było bardziej efektywne i powodowało większy przyrost grup karboksylo-  
wych i aldehydowych niż utlenianie chlora-  
nem(III) sodu.
2. Uzyskane skrobie modyfikowane charakteryzowały się mniejszą zawartością fosforu i amylozy w porównaniu do skrobi naturalnej.



3. Wszystkie zastosowane modyfikacje spowodowały otrzymanie skrobi całkowicie rozpuszczalnej w temp. 80°C. Modyfikacja chloranem(III) sodu oraz nadtleniem wodoru nie wpłynęła na zmianę zdolności wiązania wody skrobi w temp. 60°C, natomiast chloranem(III) sodu jedynie na zmianę jej rozpuszczalności.
4. W wyniku działania zastosowanych utleniaczy zaobserwowano obniżenie współczynnika konsystencji „K” oraz parametrów charakterystyki kleikowania w porównaniu do skrobi naturalnej. Modyfikacja chloranem(III) sodu spowodowała obniżenie lepkość kleiku skrobiowego jedynie w trakcie chłodzenia i przetrzymywania go w temp. 50°C.

### Literatura

- AUTIO K., SUORTI T., HAMUNEN A., POUTANEN K. 1996. *Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches*. Carbohydr. Polym. 29: 155–161.
- BORUCH M. 1970. *Oznaczanie grup karboksylowych w skrobi utlenionej*. Zesz. Nauk. PŁ. Chemia Spożywcza 17: 6–18.
- BRZEZIŃSKI S., PAŁKA A., KOSICKI S. 1999. *Badania właściwości reologicznych skrobi modyfikowanych podchlorynem sodu*. Zesz. Nauk. PŁ. Chemia Spożywcza i Biotechnologia 61: 29–35.
- FORSELL P., HAMUNEN A., AUTIO K., SUORTI T., POUTANEN K. 1995. *Hypochlorite oxidation of barley and potato starch*. Starch/Stärke 47: 371–377.
- FORTUNA T., GAŁKOWSKA D., JUSZCZAK L. 2004. *Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej*. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. 3(1): 21–32.
- FORTUNA T., JUSZCZAK L., PIETRZYK S., WRÓBEL M. 2002. *Physicochemical properties of oxidized starches of different origin*. Pol. J. Food Nutr. Sci. 11/52: 21–27.
- FORTUNA T., PIETRZYK S. 2002. *Porównanie właściwości fizykochemicznych skrobi utlenionych chloranem(III) sodu i nadtleniem wodoru*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 489: 401–413.
- GRZEŚKOWIAK M. 1978. *Skrobie modyfikowane i ich właściwości i możliwości zastosowania w przemyśle spożywczym*. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. A. Mickiewicza, Poznań. Praca habilit.
- HEBEISH A., EL-SISY F., ABDEL-HAFIZ S.A., ABDEL-RAHMAN A.A., EL-RAFIE M.H. 1992. *Oxidation of maize and rice starches using sodium chlorite along with formaldehyde*. Starch/Stärke 44: 388–393.
- HEBEISH A., EL-THALOUTH A.E., REFAI R., RAGHEBOK A. 1989. *Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches*. Starch/Stärke 41: 293–298.
- HOOVER R. 2001. *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: review*. Carbohydr. Polym. 45: 253–267.
- JANE J., KASEMSUWAN T., CHEN J.F., JULIANO B.O. 1996. *Phosphorus in rice and other starches*. Cereal Foods World 41(11): 827–832.
- KANTOUCH F., TAWFIK S. 1998. *Gelanitization of hypochlorite oxidized maize starch in aqueous solutions*. Starch/Stärke 50: 114–119.
- KUAKPETOON D., WANG Y. 2001. *Characterization of different starches oxidized by hypochlorite*. Starch/Stärke 53: 211–218.

- LESZCZYŃSKI W. 2001. *Zróżnicowanie właściwości skrobi*. Przem. Spoż. 3: 38–41.
- MARSH B.B. 1959. *The estimation of inorganic phosphate in the presence of adenosine triphosphate*. Biochim. Biophys. Acta 32: 357–359.
- NADISON J. 1995. *Skrobia modyfikowana: rodzaje, właściwości, zastosowanie produktu*. Przem. Spoż. 49(6): 209–212.
- NORMA ISO 11214, 1996. *Modified starch – determination of carboxyl group content of oxidized starch*.
- PAROVUORI P., HAMUNEN A., FORSELL P., AUTIO K., POUTANEN K. 1995. *Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide*. Starch/Stärke 47: 19–23.
- PIETRZYK S., FORTUNA T., SOWA M. 2006. *Wpływ katalizatorów na efektywność procesu utleniania skrobi i jej właściwości fizykochemiczne*. Żywność, Nauka, Technologia, Jakość 2(47): 69–82.
- POLSKA NORMA 1987. PN-87/A-74820 *Skrobia, pochodne i produkty uboczne*. Słownictwo. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- POTZE J., HIEMSTRA P. 1963. *Über den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oxydation der Kartoffelstärke mit Hypochlorit*. Starch/Stärke 15: 217–225.
- RICHTER M., AUGUSTAT S., SCHIERBAUM F. 1968. *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. Leipzig, VEB Fachbuchverlag: 40 ss.
- STEFFE J.M. 1996. *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, Lansing MI: 13–20.
- TOMASIK P. 2000. *Skrobie modyfikowane*. Przem. Spoż. 4: 16–18.
- VEELAERT S., POLLING M., WIT D. 1994. *Structural and physicochemical changes of potato starch along periodate oxidation*. Starch/Stärke 46: 263–268.
- WALKOWSKI A., LEWANDOWICZ G. 2004. *Skrobie modyfikowane, właściwości technologiczne i zakres stosowania*. Przem. Spoż. 5: 49–51.
- WANG Y., WANG L. 2003. *Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite*. Carbohydr. Polym. 52: 207–217.
- WINKLER S., LUCKOWI J., DONIC H. 1971. *Absolute und Relative Verkleisterungscharakteristik von Stärke*. Teil 1. *Absolute Viskositätsmessung nach dem Cearte-Prinzip*. Starch/Stärke 23: 235.
- ZHU Q., SJOHOLM R., NURMI K., BERTOFT E. 1998. *Structural characterization of oxidized potato starch*. Carbohydr. Res. 309: 213–218.

**Słowa kluczowe:** skrobia ziemniaczana, utlenianie, właściwości fizykochemiczne

### Streszczenie

Naturalną skrobię ziemniaczaną poddano reakcji utleniania chloranem(I) sodu, nadtlakiem wodoru oraz chloranem(III) sodu w obecności formaldehydu. W skrobi naturalnej oraz w uzyskanych preparatach modyfikowanych oznaczono zawartość grup aldehydowych i karboksylowych, zawartość fosforu całkowitego, zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie. Ponadto wyznaczono charakterystykę kleikowania wodnych dyspersji skrobiowych przy użyciu viskozymetru rotacyjnego Rheotest 2, jak również wyznaczono krzywe płynięcia w reometrze

rotacyjnym Rheolab MC 1 w temperaturze 50°C. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że utlenianie skrobi chloranem(I) sodu i nadtlaniem wodoru było bardziej efektywne i powodowało większy przyrost grup karboksylowych i aldehydowych niż utlenianie chloranem(III) sodu. Uzyskane skrobie modyfikowane charakteryzowały się mniejszą zawartością fosforu i amylozy w porównaniu do skrobi wyjściowych. Wszystkie zastosowane modyfikacje spowodowały całkowitą rozpuszczalność skrobi w temp. 80°C. Modyfikacja chloranem(III) sodu oraz nadtlaniem wodoru nie wpłynęła na zmianę zdolności wiązania wody skrobi w temp. 60°C, natomiast chloranem(III) sodu jedynie na zmianę jej rozpuszczalności. W wyniku działania zastosowanych utleniaczy zaobserwowano obniżenie współczynnika konsystencji „K” oraz parametrów charakterystyki kleikowania w porównaniu do skrobi naturalnej. Modyfikacja chloranem(III) sodu spowodowała obniżenie lepkości kleiku skrobiowego jedynie w trakcie chłodzenia i przetrzymywania go w temp. 50°C.

## CHANGES IN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POTATO STARCH CAUSED BY OXIDATION PROCESS

*Sławomir Pietrzyk, Teresa Fortuna*

Department of Analysis and Evaluation of Food Quality,  
Agricultural University, Kraków

Keys words: potato starch, oxidization, physico-chemical properties

### Summary

Native potato starch was oxidized by means of: sodium chlorate(I), hydrogen peroxide and sodium chlorate(III) – at presence of formaldehyde. Native and modified starches were analyzed for the contents of carboxylic and aldehyde groups, amylose and total phosphorus. Also water binding capacity as well as the solubility in water, gelatinization characteristics and flowing curves analyses were done. On the bases of obtained results it may be stated that sodium chlorate(I) and hydrogen peroxide were more effective oxidizing agents than sodium chlorate(III). Oxidized starches were characterized by lower total phosphorus and amylose contents. All applied modifications caused total solubility of obtained starches at 80°C. Modification with sodium chlorate(III) and hydrogen peroxide did not change the water binding capacity of starch solubility in water at temp. 60°C, whereas with the sodium chlorate(III) – the solubility only. It was also observed, the lowering of parameters of gelatinization profile and K coefficient of consistency due to action of oxidizing agents. Sodium chlorate(III) decreased the viscosity of obtained glued starch only during refrigeration and holding at temperature 50°C.

Dr inż. Sławomir **Pietrzyk**

Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności

Akademia Rolnicza im. H. Kołłątaja

ul. Balicka 122

30-149 KRAKÓW

e-mail: slawek\_pietrzyk@yahoo.com