

SŁAWOMIR PIETRZYK, TERESA FORTUNA, MAGDALENA SOWA

## **WPLYW KATALIZATORÓW NA EFEKTYWNOŚĆ PROCESU UTLENIANIA SKROBI I JEJ WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE**

### Streszczenie

Skrobie: ziemniaczaną, kukurydzianą i kukurydzianą woskową poddano reakcji utleniania nadtlaniem wodoru bez i w obecności jonów Cu(II) i Fe(II) jako katalizatorów. Skrobie wyjściowe oraz preparaty modyfikowane przebadano odnośnie zawartości grup karboksylowych, aldehydowych, fosforu całkowitego, amylozy, zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie oraz charakterystyki kleikowania.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jony Fe(II), użyte jako katalizator w procesie utleniania, spowodowały największy przyrost grup karboksylowych i aldehydowych w użytych skrobiach oraz przyczyniły się do znacznego zmniejszenia (ok. 60%) zawartości amylozy. Najbardziej podatna na zastosowane warunki utleniania, bez względu na zastosowane katalizatory, była skrobia ziemniaczana. Największy ubytek fosforu stwierdzono w skrobi ziemniaczanej utlenionej w obecności katalizatorów (ok. 30%). W temp. 80°C użyte katalizatory całkowicie rozpuściły skrobię ziemniaczaną oraz zwiększyły rozpuszczalność pozostałych skrobi. Zastosowane warunki modyfikacji skrobi z użyciem katalizatorów znacznie obniżyły wyznaczone parametry charakterystyki kleikowania. Utlenianie skrobi nadtlaniem wodoru w obecności jonów Cu(II), jako katalizatora, przyczyniło się do stabilności termicznej uzyskanych kleików w całym zakresie kleikowania.

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

### Wstęp

Skrobia naturalna jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych zagęstników stosowanych w produkcji żywności. Ma ona jednak ograniczone zastosowanie i często uniemożliwia otrzymanie określonych produktów gotowych. Celem modyfikacji jest dostosowanie właściwości skrobi do warunków procesów technologicznych, aby w ten sposób zapewnić powstawanie określonej postaci lub konsystencji produktu oraz dobrej trwałości i stabilności wyrobu podczas przechowywania [19].

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod modyfikacji skrobi, oprócz hydrolizy, jest utlenianie. Polega ono na wytworzeniu w skrobi grup karboksylowych i/lub aldehydowych. Liczba tych grup uzależniona jest od rodzaju zastosowanego

czynnika utleniającego, warunków reakcji, jak również od pochodzenia botanicznego skrobi [6, 13, 16].

Liczba nowo wytworzonych grup karboksylowych i/lub aldehydowych, jak również proces depolimeryzacji zwykle towarzyszący procesowi utleniania, wpływają zasadniczo na właściwości fizykochemiczne powstałych modyfikatów [4, 5, 25, 29].

W trakcie procesu utleniania coraz częściej stosowane są związki, które spełniają rolę katalizatorów, zwiększając efektywność reakcji. Kato i wsp. [12] oraz Kweon i wsp. [14] modyfikowali skrobię chloranem(I) sodu z 2,2,6,6-tetrametylo-piperydinylo-1-oksyłowymi rodnikami (TEMPO) w obecności NaBr, natomiast Hebeish i wsp. [8] chloranem(III) w obecności formaldehydu.

Rolę katalizatorów spełniają również jony metali. Najczęściej wykorzystywanymi w trakcie procesu utleniania skrobi powietrzem lub nadtlenkiem wodoru są jony metali: Cu(II), Fe(II), V(V), W(VI) [1, 3, 7, 17, 21]

Do celów spożywczych w Polsce dopuszczone zostały tylko skrobie utlenione za pomocą chloranu(I) sodu i oznaczone symbolem E 1404 [27]. Nadal jednak prowadzone są badania nad zastosowaniem innych substancji modyfikujących, które nie będą miały szkodliwego wpływu na zdrowie konsumenta, a skutecznie podniosą wartość funkcjonalną i technologiczną skrobi utlenionej jako dodatku do produktów spożywczych.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu dodatku jonów Cu(II) i Fe(II) (jako katalizatorów) na efektywność procesu utleniania nadtlenkiem wodoru skrobi różnego pochodzenia i porównanie właściwości fizykochemicznych uzyskanych modyfikatów.

## **Materiał i metody badań**

Materiał do badań stanowiły skrobie różnego pochodzenia tj. skrobia ziemniaczana „Superior” wyprodukowana w ZPZ Niechlów oraz skrobia kukurydziana i kukurydziana woskowa (National Starch & Chemical).

Wyżej wymienione skrobie poddano oddzielnie procesowi utleniania nadtlenkiem wodoru bez i z dodatkiem jonów Cu(II) ( $0,016 \text{ M/dm}^3$ ) i jonów Fe(II) ( $0,018 \text{ M/dm}^3$ ) zgodnie z metodą Parovuori i wsp. [21]. Odważano 100 g skrobi, a następnie dodawano wody destylowanej w takiej ilości, aby otrzymać 42% zawiesinę skrobi. Mieszaninę ogrzewano w temp.  $40^\circ\text{C}$  przez 15 min. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawano kroplami 30% roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$  (cz.d.a., POCh) tak, aby jego końcowe stężenie wynosiło 2 g/100 g s.m. skrobi. Mieszaninę termostatowano jeszcze przez 60 min. Skrobie modyfikowane przemywano, suszono i rozdrabniano, a następnie przesiewano.

W skrobiach wyjściowych i utlenionych oznaczano zawartość: grup karboksylowych zgodnie z normą ISO 11214 [10]; grup aldehydowych wg Potze'a [22]; amylozy metodą spektrofotometryczną z jodem [18]. Pomiar absorpcji wykonywano przy długości fali  $\lambda = 635 \text{ nm}$ , używając spektrofotometru Specord M 42 (Carl Zeiss, Niemcy); fosforu całkowitego metodą spektrofotometryczną zgodnie z

normą ISO 3946 [11]. Oznaczano także zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie w temp. 60 i 80°C zmodyfikowaną metodą Leacha [26] oraz charakterystykę kleikowania wodnych dyspersji skrobiowych w viskozymetrze rotacyjnym Rheotest 2 przy stężeniu 7,2 g/100 g (z wyjątkiem suspensji skrobi ziemniaczanej, gdzie stężenie wynosiło 3,2 g/100 g). Próbkę ogrzewano przy ciągłym mieszaniu z szybkością 27 obr./min od temp. 50 do 96°C, następnie przetrzymywano w tej temp. przez 20 min, z kolei chłodzono do 50°C i przetrzymywano przez 10 min. Programowany wzrost i spadek temp. wynosił 1,5°C/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 temp. 96°C ( $\eta_{96°C}$ ) [mPa·s], lepkość po 20 min ogrzewania w temp. 96°C ( $\eta_{96°C/20}$ ) [mPa·s], lepkość po ochłodzeniu w temp. 50°C ( $\eta_{50°C}$ ) [mPa·s], lepkość po 10 min przetrzymywania w temp. 50°C ( $\eta_{50°C/10}$ ) [mPa·s] [30].

W celu określenia istotności różnic pod względem zawartości grup karboksylowych, aldehydowych, fosforu całkowitego, amylozy oraz rozpuszczalności i zdolności wiązania wody zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Duncana.

## Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wyniki dotyczące przyrostu grup karboksylowych i aldehydowych w skrobiach różnego pochodzenia. Użyte katalizatory w procesie utleniania skrobi nadtlakiem wodoru spowodowały większy przyrost zarówno grup karboksylowych, jak i aldehydowych, co świadczy o efektywniejszym przebiegu samego procesu utleniania. Jedynie w skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej jony Fe(II) spowodowały mniejszy przyrost grup aldehydowych w porównaniu ze skrobią utlenioną bez katalizatorów. Efektywniejszym katalizatorem w reakcji utleniania skrobi okazały się jony Fe(II) niż jony Cu(II), które spowodowały większy przyrost grup karboksylowych i aldehydowych. Achremowicz i wsp. [1] również stwierdzili w swoich badaniach wpływ jonów Cu(II), w skrobi utlenionej powietrzem, na zwiększenie wytworzenia grup karboksylowych i aldehydowych. Wymienieni autorzy stwierdzili powstanie na powierzchni ziaren skrobi kompleksu karboksylanu miedzi, jak również miedź zaabsorbowaną na powierzchni. Odmienne wyniki niż w prezentowanej pracy otrzymali Paurovori i wsp. [21], w badaniach których jony Cu(II) okazały się lepszym katalizatorem niż jony Fe(II) i W(VI). Różnice w uzyskanych wynikach mogą być spowodowane powstaniem karboksylanu miedzi i obecnością zaabsorbowanej miedzi na powierzchni ziaren skrobi, a to może zakłócać wyniki oznaczania grup karboksylowych i aldehydowych metodami użytymi przez Paurovoriego i wsp. [21].

Zawartość grup karboksylowych i aldehydowych w skrobiach utlenionych.

Content of carboxyl and aldehyde groups in oxidised starches.

Skrobia Starch	Zawartość grup karboksylowych w skrobiach utlenionych [%] Content of carboxyl groups in starches oxidised with [%]			Zawartość grup aldehydowych w skrobiach utlenionych [g CHO/100g s.m.] Content of aldehyde groups in starches oxidised with [g CHO/100 g d.m.]		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)
Ziemniaczana Potato	0,03	0,22	0,59	0,21	0,14	0,87
Kukurydziana Maize	0,01 <sup>a</sup>	0,08	0,32	0,10	0,31	0,76
Kukurydziana woskowa Waxy maize	0,01 <sup>a</sup>	0,05	0,41	0,13	0,04	0,75

Objaśnienia: / Explanatory notes:

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  $\alpha = 0.05$ .

Stosunek zawartości grup COOH/CHO w skrobi utlenionej chloranem(I) sodu wynosi przeważnie powyżej jeden, odmiennie niż jest to w skrobiach utlenionych nadtlaniem wodoru, w których wynosi poniżej jeden [13, 21, 31]. W powyższych badaniach zostało to potwierdzone. Jedynie jony Cu(II) w skrobi ziemniaczanej i kukurydzianej woskowej spowodowały większe wytworzenie grup COOH niż CHO, co jest związane ze stopniem utlenienia skrobi. Katalizatorem, który również zwiększa ilość wytwarzanych grup karbonylowych kosztem grup karboksylowych jest V(V), co w procesie utleniania skrobi powietrzem stwierdzili Hermon i wsp [7], a później potwierdzili Bala-Piasek i Tomasik [3].

Spośród użytych skrobi największą podatność na proces utleniania, bez względu na zastosowane katalizatory, wykazała skrobia ziemniaczana, w której przyrost grup COOH i CHO był największy. W pozostałych skrobiach zawartość tych grup była mniejsza, lecz na poziomie zbliżonym do siebie. W obecności jonów Cu(II) jedynie skrobia kukurydziana utleniona charakteryzowała się największą ilością grup aldehydowych.

Jest to potwierdzeniem wcześniejszych badań autorów [24], jak również i innych badaczy [13], że skrobia ziemniaczana ulega łatwiej modyfikacji chemicznej niż skrobie zbożowe. Związane jest to nie tylko z wielkością, ale również z samą budową anatomiczną ziarna skrobi [15, 16]. Tak więc oprócz zastosowanych w modyfikacji katalizatorów również pochodzenie botaniczne wpłynęło na efektywność utleniania.

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

Skrobia Starch	Zawartość fosforu całkowitego w skrobiach [mg P/100 g s.m.] Content of total phosphorus in starches [mg P/100 g d.m.]				Zawartość amylozy w skrobiach [g/100 g s.m.] Content of amylose in starches [g/100 g d.m.]			
	naturalnych native	utlenionych oxidised with			naturalnych native	utlenionych oxidised with		
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)
Ziemniaczana Potato	49,7	41,1	35,6	36,1	30,1	23,3	23,8	12,3 <sup>a</sup>
Kukurydziana Maize	13,3	9,2	8,9	8,7	22,4 <sup>b</sup>	22,1 <sup>b</sup>	19,6	12,4 <sup>a</sup>
Kukurydziana woskowa Waxy maize	7,0	6,1	5,5	6,8	*	*	*	*

Objaśnienia: / Explanatory notes:

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  $\alpha=0.05$ .

\* - skrobia woskowa/ starch waxy

W skrobiach naturalnych zawartość fosforu całkowitego (tab. 2) wahała się od 7,0 mg P/100 g s.m. w skrobi kukurydzianej woskowej do 49,7 mg P/100 g s.m. w skrobi ziemniaczanej. Są to niższe wartości niż podawane w literaturze [28]. Spowodowane może to być ograniczeniami w stosowaniu nawozów sztucznych w gospodarstwach rolnych. Zawartość fosforu całkowitego w otrzymanych skrobiach utlenionych (tab. 2) była mniejsza w porównaniu ze skrobiami wyjściowymi, co zgodne jest z wcześniejszymi wynikami autorów [5, 6]. Zmniejszenie zawartości fosforu w skrobiach utlenionych w stosunku do skrobi naturalnych jest związane z uwalnianiem się go podczas modyfikacji, a następnie wymywaniem w trakcie otrzymywania modyfikatorów skrobiowych. Podobnie, jak we wcześniejszych badaniach [5, 6], zaobserwowano większe zmniejszenie zawartości fosforu w przypadku skrobi ziemniaczanej w porównaniu ze skrobią kukurydzianą i kukurydzianą woskową. Związane jest to z formą w jakiej fosfor występuje w skrobi ziemniaczanej w porównaniu ze skrobiami zbożowymi [9, 28]. Obecność jonów Cu(II) jak i Fe(II) jako katalizatorów w procesie modyfikacji zwiększyła dodatkowo uwolnienie się fosforu ze skrobi ziemniaczanej. Wynika z tego, że w skrobi ziemniaczanej, gdzie fosfor występuje w postaci kwasu ortofosforowego(V), katalizatory te mają duży wpływ na uwalnianie się i łatwiejsze wymywanie go podczas procesu przemycania.

W skrobi ziemniaczanej wszystkie modyfikacje wpłynęły znacząco na zmniejszenie zawartości amylozy (tab. 2), natomiast w skrobi kukurydzianej jedynie proces utleniania w obecności jonów Fe(II). Zarówno w skrobi ziemniaczanej, jak i kukurydzianej, obecność katalizatora Fe(II) spowodowała efektywniejszy proces

utleniania w porównaniu z pozostałymi modyfikacjami i przyczyniła się znacząco do zmniejszenia zawartości amylozy w otrzymanych skrobiach. Zmniejszenie zawartości amylozy spowodowane jest procesem depolimeryzacji, który zachodzi równocześnie z procesem utleniania; im jest on intensywniejszy, tym depolimeryzacja amylozy jest większa [2, 4, 25].

Tabela 3

Zdolność wiązania wody przez skrobię przed i po utlenieniu.  
Water binding capacity of starch before and after oxidation.

Skrobia Starch	Zdolność wiązania wody przez skrobię [g/g s.m.] Water binding capacity of starch [g/g d.m.]							
	temp. 60°C				temp. 80°C			
	naturalne native	utlenione oxidised with			naturalne native	utlenione oxidised with		
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Cu <sup>2+</sup> )	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)
Ziemniaczana Potato	1,9 <sup>ac</sup>	1,7 <sup>a</sup>	3,2	0,7 <sup>d</sup>	42,6	25,5	-	-
Kukurydziana Maize	0,9 <sup>d</sup>	1,6 <sup>ab</sup>	1,4 <sup>b</sup>	4,22	6,5	7,7	12,3	14,2
Kukurydziana woskowa Waxy maize	1,3 <sup>b</sup>	2,0 <sup>c</sup>	2,9	2,0 <sup>c</sup>	23,6	28,6	6,0	15,2

Objaśnienia: / Explanatory notes:

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  $\alpha = 0.05$ .

- - preparat całkowicie się rozpuścił / preparation was completely dissolved.

Zdolność wiązania wody w temp. 60°C uzyskanych skrobi utlenionych (tab. 3) nie wpłynęła znacząco na zmianę tej wartości w porównaniu ze skrobiami wyjściowymi.

W temp. 80°C (tab. 3), przeprowadzone procesy utleniania skrobi ziemniaczanej w obecności katalizatorów spowodowały jej całkowite rozpuszczenie. Utlenienie samym nadtlaniem wodoru zmniejszyło zdolność wiązania wody przez skrobię ziemniaczaną. W pozostałych skrobiach wartość tego parametru znacząco się nie zmieniła, z wyjątkiem skrobi kukurydzianej woskowej modyfikowanej w obecności jonów Cu(II), w przypadku której wartość ta zmniejszyła się z 23,6 g/g s.m. do wartości 6,0 g/g s.m.

W temp 60°C rozpuszczalność użytych skrobi (tab. 4) wzrosła w wyniku zastosowania wszystkich modyfikacji. Jedynie w skrobi kukurydzianej sam nadtlenek wodoru, jak i w obecności jonów Cu(II), spowodował obniżenie tego parametru. Największą rozpuszczalnością w temp. 60°C charakteryzowały się skrobie utlenione w obecności jonów Fe(II).

Tabela 4

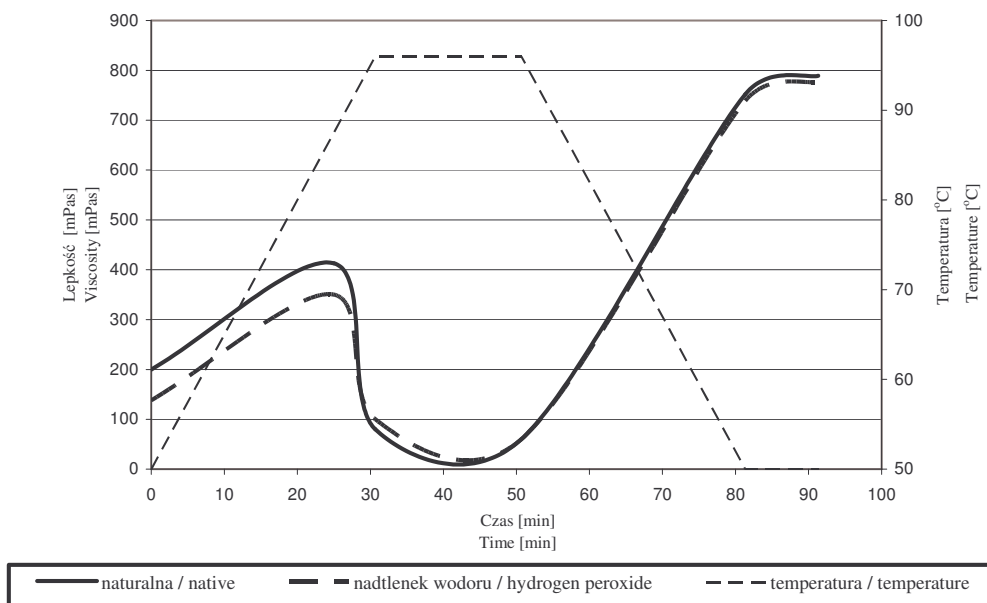
Rozpuszczalność w wodzie skrobi przed i po utlenieniu.  
Solubility in water of starch before and after oxidation.

Skrobia Starch	Rozpuszczalność skrobi w wodzie [%] Solubility in water of starch [%]							
	temp. 60°C				temp. 80°C			
	naturalnych native	utlenionych oxidised with			naturalnych native	utlenionych oxidised with		
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)
Ziemniaczana Potato	1,4 <sup>a</sup>	2,7	10,7	56,1	24,4	15,8	100	100
Kukurydziana Maize	10,0	1,3 <sup>a</sup>	1,4 <sup>a</sup>	30,4	5,2 <sup>a</sup>	5,5 <sup>a</sup>	30,2	71,5
Kukurydziana woskowa Waxy maize	1,2 <sup>a</sup>	4,8	21,7	91,5	3,1	8,9	95,9	98,0

Objaśnienia jak w tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

Natomiast w temp. 80°C (tab. 4) zastosowane katalizatory w procesie utleniania zwiększyły rozpuszczalność wszystkich użytych skrobi. Nastąpiło całkowite rozpuszczenie skrobi ziemniaczanej, a rozpuszczenie skrobi kukurydzianej woskowej było bliskie wartości 100%.

Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi uzależnione jest od masy cząsteczkowej skrobi [9], która ulega zmniejszeniu w wyniku depolimeryzacji łańcuchów w trakcie procesów utleniania. Również obecność nowo wytworzonych grup karboksylowych powoduje łatwiejsze i większe wnikanie wody do wnętrza ziarna [29]. Wynika z tego, że skrobie utlenione powinny wiązać mniej wody i łatwiej ulegać rozpuszczeniu w niej. Autio i wsp. [2], Wang i Wang [29], Forsell i wsp. [4] w swoich badaniach stwierdzili zmniejszenie zdolności wiązania wody i wzrost rozpuszczalności wraz ze stopniem utlenienia skrobi. Jednak na wartość tych parametrów większy wpływ ma m.in. zawartość: tłuszczu, białka, amylozy, fosforu, jak również struktura wewnętrzna i zewnętrzna ziarna skrobi [9, 20]. Wszystkie te wartości w trakcie procesu utleniania ulegają zmianie [13, 23, 24, 31]. Dlatego większy wpływ na wartość tych parametrów ma pochodzenie botaniczne skrobi niż sam proces zachodzącej depolimeryzacji i obecność nowo powstałych grup karboksylowych. Dodatkowo Achremowicz i wsp. [1] stwierdzają, że w trakcie procesu utleniania skrobi w obecności katalizatorów mogą powstawać kompleksy skrobi z jonami metali, które przeszkadzają w wiązaniu wody i rozpuszczalności powstałych skrobi utlenionych.



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

Zastosowane metody utleniania tak obniżyły lepkość skrobi ziemniaczanej (tab. 5), że wartość tego parametru była poniżej zakresu pomiaru aparatu. Jedynie utlenianie skrobi ziemniaczanej samym nadtlenkiem wodoru pozwoliło na wyznaczenie parametrów charakterystyki kleikowania. Modyfikacja podniosła temperaturę kleikowania ( $T_k$ ) i obniżyła lepkość maksymalną ( $\eta_{max}$ ) uzyskanej skrobi modyfikowanej. Pozostałe parametry nie zmieniły się znacząco. Proces utleniania (rys. 1) nie wpłynął istotnie na przebieg całego procesu kleikowania, jedynie obniżając lepkość kleiku w trakcie ogrzewania do temp. 96°C.

Podobnie modyfikacja skrobi kukurydzianej woskowej w obecności jonów Fe(II) (tab. 5) nie pozwoliła na wyznaczenie parametrów kleikowania. Pozostałe modyfikacje tej skrobi nie wpłynęły znacząco lub wcale na zmianę temperatury kleikowania, natomiast spowodowały obniżenie pozostałych wyznaczonych wartości lepkości. Zmniejszenie lepkości skrobi kukurydzianej woskowej utlenianej w obecności jonów Cu(II) było znacznie większe niż bez katalizatora. Obecność katalizatora Cu(II) w trakcie utleniania skrobi kukurydzianej woskowej spowodowało uzyskanie skrobi modyfikowanej dającej roztwór koloidalny bardziej stabilny termicznie (rys. 3).



Charakterystyka kleikowania skrobi przed i po utlenieniu.

Pasting characteristics of starch before and after oxidation.

Skrobia Starch	Utleniona Oxidised with	$T_k$ [°C]	$\eta_{max}$ [mPa·s]	$T_{max}$ [°C]	$\eta_{96^\circ C}$ [mPa·s]	$\eta_{96/20}$ [mPa·s]	$\eta_{50^\circ C}$ [mPa·s]	$\eta_{50/10}$ [mPa·s]
Ziemniaczana Potato	naturalna native	67	413	77,5	38	50	752	789
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,5	351	82,5	88	50	739	777
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	*	*	*	*	*	*	*
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)	*	*	*	*	*	*	*
Kukurydziana Maize	naturalna native	85	702	90,5	38	125	1190	1140
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81,5	852	89	50	175	1316	1266
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	73	326	83	188	38	150	163
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)	*	*	*	*	*	*	*
Kukurydziana woskowa Waxy maize	naturalna native	68	2854	74	88	263	2358	1986
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	67,5	1986	73	50	150	1737	1737
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cu(II)	68	589	74	13	13	25	25
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Fe(II)	*	*	*	*	*	*	*

Objaśnienia: / Explanatory notes:

\*- Lepkość poniżej zakresu czułości aparatu / viscosity less than sensitivity viscosimeter

$T_k$  – Temperatura kleikowania / pasting temperature,

$\eta_{max}$  – lepkość maksymalna / maximum viscosity,

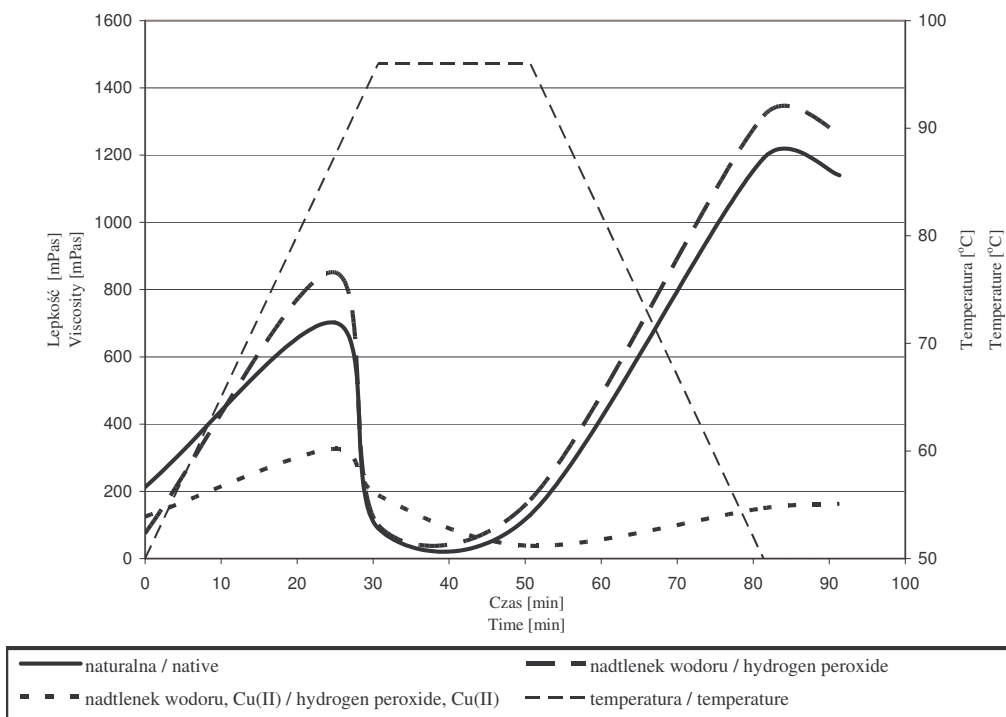
$T_{max}$  – temperatura przy maksymalnej lepkości / temperature of maximum viscosity,

$\eta_{96^\circ C}$  – lepkość w temperaturze 96°C / viscosity at 96°C,

$\eta_{96/20}$  – lepkość po 20 min ogrzewania w temp. 96°C / viscosity after 20 min of heating at 96°C,

$\eta_{50^\circ C}$  - lepkość po ochłodzeniu w temp. 50°C / viscosity after cooling to 50°C,

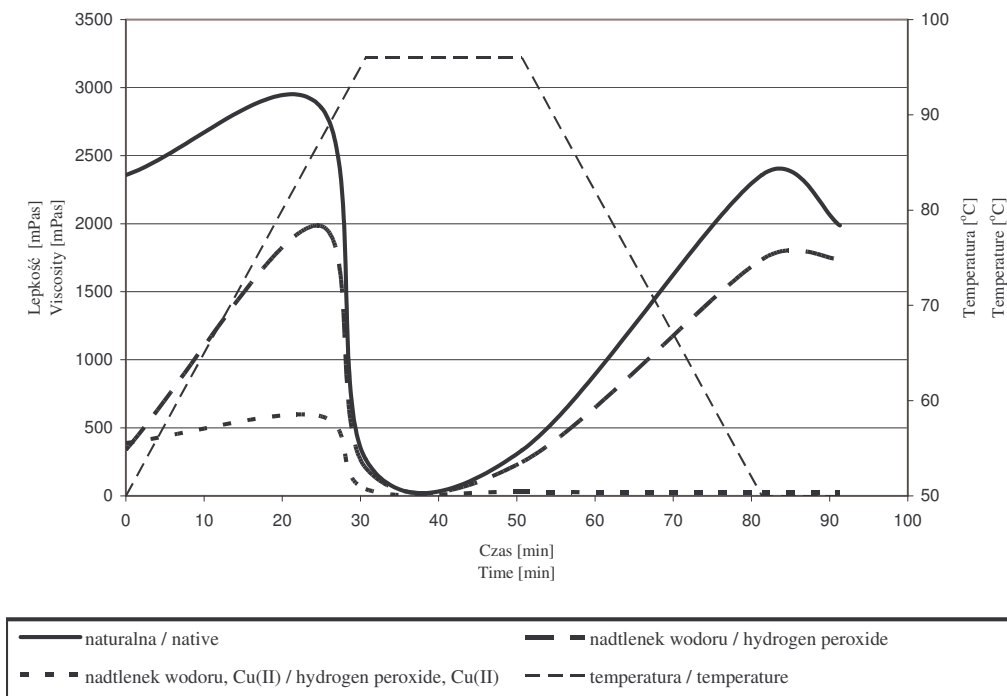
$\eta_{50/10}$  - lepkość po 10 min przetrzymywania w temp. 50°C / viscosity after 10 min at 50°C.



Rys. 2. Charakterystyka kleikowania skrobi kukurydzianej przed i po utlenieniu.

Fig. 2. Pasting characteristics of maize starch before and after oxidation.

Uzyskane wyniki potwierdzają dane literaturowe [16, 19], że kleiki otrzymane ze skrobi utlenionych mają niższą temperaturę kleikowania ( $T_k$ ), mniejszą lepkość oraz są bardziej stabilne termicznie. Podobny wzrost lepkości jaki wystąpił w przypadku skrobi kukurydzianej i wzrost temperatury kleikowania ( $T_k$ ) w przypadku skrobi ziemniaczanej utlenionych samym nadtlenkiem wodoru zaobserwowali również Kuepekton i Wang [13] w skrobiach słabo utlenionych chlorkiem(I) sodu. Według nich wzrost ten wynika z oddziaływania elektrostatycznego grup karboksylowych, powodując łagodniejszy i większy proces pęcznienia ziaren skrobi. W wyniku tego zjawiska woda ma łatwiejszy dostęp do wnętrza ziarna skrobiowego, powodując wzrost temperatury kleikowania ( $T_k$ ) i większą lepkość. Również grupy aldehydowe powstałe w wyniku utleniania skrobi mogą tworzyć usieciowane hemiacetale stabilizujące (w większym stopniu niż sama depolimeryzacja) wnikanie wody do wnętrza ziarna skrobi [29].



Rys. 3. Charakterystyka kleikowania skrobi kukurydzianej woskowej przed i po utlenieniu.

Fig. 3. Pasting characteristics of waxy maize starch before and after oxidation.

## Wnioski

1. Jony Fe(II) użyte jako katalizator w procesie utleniania skrobi nadtlenkiem wodoru spowodowały największy przyrost grup karboksylowych i aldehydowych w zastosowanych skrobiach oraz przyczyniły się do znacznego zmniejszenia (o ok. 60%) zawartości amylozy w otrzymanych skrobiach.
2. Najbardziej podatna na zastosowane warunki utleniania, bez względu na zastosowane katalizatory, była skrobia ziemniaczana.
3. Wszystkie modyfikacje spowodowały zmniejszenie zawartości fosforu w otrzymanych skrobiach utlenionych. Największy ubytek fosforu stwierdzono w skrobi ziemniaczanej utlenionej z zastosowanymi katalizatorami (o ok. 30%).
4. Wykorzystane katalizatory nie wpłynęły istotnie na zdolność wiązania wody w temp. 60°C, natomiast w temp. 80°C spowodowały całkowite rozpuszczenie skrobi ziemniaczanej, a w pozostałych skrobiach zwiększyły ich rozpuszczalność.
5. Zastosowane warunki modyfikacji skrobi z użyciem katalizatorów znacznie obniżyły wyznaczone parametry charakterystyki kleikowania. Utlenianie skrobi nadtlenkiem wodoru w obecności jonów Cu(II) jako katalizatora przyczyniło się do stabilności termicznej uzyskanych roztworów koloidalnych w całym zakresie kleikowania.

### Literatura

- [1] Achremowicz B., Gumul D., Bala-Piasek A., Tomasik P., Haberko K.: Air oxidation of potato starch over Cu(II) catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 2000, **42**, 45-50.
- [2] Autio K., Suortii T., Hamunen A., Poutanen K.: Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches. *Carbohydrate Polymers*, 1996, **29**, 155-161.
- [3] Bala-Piasek A., Tomasik P.: Air oxidation of potato starch over vanadium (V) catalyst. *Carbohydrate Polymers*, 1999, **38**, 41-45.
- [4] Forsell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, **47**, 371-377.
- [5] Fortuna T., Pietrzyk S.: Porównanie właściwości fizykochemicznych skrobi utlenionych chloranem(III) sodu i nadtlakiem wodoru. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2002, **489**, 401-413.
- [6] Fortuna T., Juszcak L., Pietrzyk S., Wróbel M.: Physico-chemical properties of oxidized starches of different origin. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2002, **11/52**, 21-27.
- [7] Harmon R.E., Gupta S.K., Jahson J.: Air-oxidation of starch using quinquivalent vanadium as catalyst. *Starch/Stärke*, 1971, **4**, 125-128.
- [8] Hebeish A., El-Sisy F., Abdel-Hafiz S.A. Abdel-Rahman A.A., El-Rafie M.H.: Oxidation of maize and rice starches using sodium chlorite along with formaldehyde. *Starch/Stärke*, 1992, **44**, 388-393.
- [9] Hoover R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: review. *Carbohydrate Polymers*, 2001, **45**, 253-267.
- [10] ISO 11214: 1996. Modified Starch – Determination of Carboxyl Group Content of Oxidized Starch.
- [11] ISO 3946: 2000. Skrobia i produkty skrobiowe. Oznaczanie zawartości fosforu.
- [12] Kato Y., Matsuo R., Isogai A.: Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-media system. *Carbohydrate Polymers*, 2003, **51**, 69-75.
- [13] Kuakpetoon D., Wang Y.J.: Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch/Stärke*, 2001, **53**, 211-218.
- [14] Kweon D.K., Choi J.K., Kim E.K., Lim S.T.: Adsorbtion of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches. *Carbohydrate Polymers*, 2001, **46**, 171-177.
- [15] Leszczyński W.: Zróżnicowanie właściwości skrobi. *Przem. Spoż.*, 2001, **3**, 38-41
- [16] Lewandowicz G., Mącznyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi. Cz. II. Reaktywność skrobi różnych gatunków roślin. *Chemik*, 1990, **3**, 69-71.
- [17] Manelius R., Buleon A., Nurmi K., Bertoft E.: The substitution pattern in cationised and oxidised potato starch granules. *Carbohydrate Research*, 2000, **329**, 621-633.
- [18] Morrison W.R., Laignelet B.: An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci*, 1983, **1**, 9-20.
- [19] Nadison J.: Skrobia modyfikowana rodzaje, właściwości, zastosowanie produktu. *Przem. Spoż.*, 1995, **6**, 209-212.
- [20] Parker S., Ring S.G.: Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.*, 2001, **34**, 1-17.
- [21] Parovuori P., Hamunen A., Forsell P., Autio K., Poutanen K.: Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke*, 1995, **47**, 19-23.
- [22] Potze J., Hiemstra P.: Über den einfluss der reaktionsbedingungen auf die oxydation der kartofflestärke mit hypochlorit. *Starch/Stärke*, 1963, **15**, 217-225.
- [23] Pietrzyk S.: The changes in the internal structure of starch granules caused by oxidation. *EJPAU, Food Sci. Technol.*, 2005, **8/2**, 23.
- [24] Pietrzyk S., Fortuna T.: Oxidation induced changes in the surface structure of starch granules. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2005, **14/55**, 159-164.
- [25] Pietrzyk S., Fortuna T.: Wpływ rodzaju skrobi i warunków jej utleniania na retrogradację. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2(43)**, 23-33.
- [26] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*, Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1968, 40.

- [27] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004 roku w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu. Dz. U. 2004 r. Nr 94, poz. 933.
- [28] Swinkels J.J.M.: Composition and properties of commercial native starch. *Starch/Stärke*, 1985, **37**, 1-5.
- [29] Wang Y., Wang L.: Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 2003, **52**, 207-217.
- [30] Winkler S., Luckowi J., Donic H.: Absolute und Relative Verkleisterungscharakterik von Stärke, Teil.1 Absolute Viskositätsmessung nach dem Cearte-Princip. *Starch/Stärke*, 1971, **23**, 235.
- [31] Zhu Q., Bertoft E.: Enzymatic analysis of structure of oxidized potato starches. *Int. J. Biol. Macromol.*, 1997, **21**, 131-135.

### INFLUENCE OF CATALYSTS ON EFFECTIVENESS OF STARCH OXIDATION PROCESS AND ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

#### S u m m a r y

Native starches: potato, maize and waxy maize were subjected to oxidation process by means of hydrogen peroxide in the presence (and absence) of Cu (II) and Fe(II) ions used as catalysts. Native and modified starches were analyzed on content of carboxylic and aldehyde groups, amylose and phosphorus. Also water binding capacity as well as solubility in water and pasting characteristics analyses were done. Basing on obtained results, it was concluded, that Fe(II) ions employed as catalyst in starch oxidation process caused the highest increase of carboxylic and aldehyde groups used in the investigated starch and drastically decreased amount of amylose content (about 60%). The most susceptible towards applied oxidation conditions regardless of catalyst presence was potato starch. Highest decrease of phosphorus content was discovered in potato starch oxidized in presence of catalysts (about 30%). Employing catalysts caused total solubility of potato starch at 80°C, and these catalysts increased their solubility of other starches. Applied oxidation conditions significantly diminished parameters of pasting profile. Oxidation of starch by means of hydrogen peroxide in presence of Cu(II) ions as catalyst caused thermal stability of the obtained whole range of the pasting.

**Key words:** starch, oxidation, catalysts, physico-chemical properties ☒