EWA ZDYBEL

WŁAŚCIWOŚCI PREPARATÓW SKROBI ZIEMNIACZANEJ PODDANEJ MODYFIKACJOM CHEMICZNYM I PRAŻENIU

S t r e s z c z e n i e

Celem pracy było określenie właściwości preparatów skrobi uzyskanych w wyniku zastosowania modyfikacji chemicznych i następnie prażenia.

Preparaty skrobi uzyskano przez wysycanie kationami żelaza(III), ogrzewanie z glicyną lub estryfikowanie fosforanami. Działając na skrobię ziemniaczaną wymienionymi czynnikami uzyskano modyfikaty skrobiowe o odmiennych właściwościach od skrobi naturalnej.

Skrobia wysycana cytrynianem żelaza charakteryzowała się wyższą lepkością 1% kleików oraz silniejszym pęcznieniem gałeczek od skrobi naturalnej i od skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III). Poddanie fosforanu monoskrobiowego dodatkowemu prażeniu powodowało wzrost lepkości 1% kleiku, rozpuszczalności w wodzie na zimno oraz wodochłonności. Wszystkie modyfikaty skrobi, poza fosforanem monoskrobiowym, w wyniku poddania prażeniu odznaczały się podwyższoną rozpuszczalnością w wodzie, zmniejszoną lepkością 1% kleików oraz obniżonym ciepłem przemiany fazowej. Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) oraz fosforan monoskrobiowy poddane dodatkowemu prażeniu charakteryzowały się najniższą wśród przebadanych preparatów podatnością na działanie enzymów amylolitycznych.

Słowa kluczowe: skrobia ziemniaczana, wysycanie żelazem(III), ogrzewanie z glicyną, fosforan monoskrobiowy, prażenie

Wprowadzenie

Skrobia jest naturalnym biopolimerem wykorzystywanym nie tylko w przemyśle spożywczym, ale także w wielu innych dziedzinach przemysłu. Jednym z powodów szerokiego wykorzystania skrobi jest łatwość zmieniania jej właściwości, co umożliwia dostosowanie ich do zapotrzebowania nowoczesnych technologii. Właściwości skrobi

Dr inż. E. Zdybel, Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Wydz. Nauk o Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy, ul. C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław

można zmieniać w szerokim zakresie, działając na nią czynnikami chemicznymi, fizycznymi, jak również enzymatycznie.

Wśród modyfikatów skrobiowych najszersze zastosowanie w przemyśle znalazły preparaty skrobi modyfikowanej na drodze chemicznej, o zmienionych właściwościach, takich jak: ciężar cząsteczkowy, temperatura kleikowania, rozpuszczalność, lepkość, zdolność wiązania wody, stabilność temperaturowa, odporność na kwasy i enzymy [24]. Trzy główne reakcje wykorzystywane w chemicznej modyfikacji skrobi to: estryfikacja, eteryfikacja i utlenienie [15, 17]. Praktyczne zastosowanie znalazły także produkty sieciowania skrobi oraz skrobie wysycane kationami [2]. Skrobie modyfikowane czynnikami chemicznymi, które dopuszczone zostały do stosowania w przemyśle spożywczym są oznaczone symbolem „E" z odpowiednim numerem, tak jak wszystkie dodatki do żywności [23].

W skrobi ziemniaczanej występuje kwas o-fosforowy(V), związany estrowo z amylopektyną, tworząc tzw. kwas amylofosforowy [6, 25]. Może on występować w formie wolnego kwasu, jako sól jednometaliczna lub dwumetaliczna. Rodzaj kationu i stopień wysycenia nimi wpływa na właściwości otrzymanych preparatów. Zawartość fosforu w skrobi można sztucznie zwiększyć przez estryfikację.

Szeroko wykorzystywanymi preparatami uzyskanymi w wyniku estryfikacji skrobi są fosforany skrobiowe [5]. W zależności od sposobu przyłączenia fosforanów do skrobi wyróżniamy fosforany monoskrobiowe oraz fosforany diskrobiowe [4]. W fosforanach monoskrobiowych reszta kwasu fosforowego łączy się tylko z jedną grupą hydroksylową skrobi, a zawartość fosforanu wynosi maksymalnie 0,5%. Fosforan monoskrobiowy (E1410) stosowany jest jako środek zagęszczający i stabilizujący. Dodaje się go do deserów, puddingów, koncentratów spożywczych, ketchupów, sosów warzywnych, napojów mlecznych i margaryn [18].

Właściwości skrobi zmieniają się także pod wpływem działania temperatury. W wyniku ogrzewania skrobi w temp. ponad 120°C następuje depolimeryzacja i repolimeryzacja łańcuchów skrobiowych. Tworzą się wiązania pomiędzy różnymi atomami węgla w resztach glukozowych, inne od naturalnie występujących w skrobi wiązań [20]. Zostało także stwierdzone, że ogrzewanie skrobi do 121°C powoduje wzrost temperatury kleikowania oraz zmniejszenie lepkości kleików [12], zmniejsza się także entalpia kleikowania, wzrasta natomiast rozpuszczalność. Efekty tego działania wzrastają wraz ze zwiększeniem się stosowanej temperatury i wilgotności skrobi [13].

Celem pracy było określenie właściwości preparatów skrobi uzyskanych w wyniku zastosowania modyfikacji chemicznych i następnie poddanych prażeniu.

Materiał i metody badań

Materiał badawczy stanowiła skrobia ziemniaczana Superior wyprodukowana przez Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego w Niechlowie.

Skrobię ziemniaczaną wysycano kationami żelaza(III), ogrzewano z glicyną lub estryfikowano kwasem fosforowym(V), a następnie poddawano prażeniu i porównywano właściwości otrzymanych preparatów z właściwościami naturalnej skrobi ziemniaczanej.

Skrobię wysycano jonami żelaza(III), przemywając ją pięcioma porcjami 1/30 molowego roztworu cytrynianu żelaza(III), a następnie wodą destylowaną do zaniku reakcji barwnej z rodankiem potasu lub przemywając 0,1 molowym roztworem chlorku żelaza(III) i przepłukiwano wodą destylowaną do zaniku reakcji z azotanem srebra. Uzyskany materiał suszono w temp. 30°C, następnie rozdrabniano w moździerzu i przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm [11].

Skrobię mieszano z roztworem glicyny (100 g glicyny w 510 ml wody na 1000 g suchej skrobi) i po wysuszeniu w temp. 30°C ogrzewano z glicyną w temp. 160°C przez 1 godz. Otrzymany materiał mielono i przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm [9].

Estryfikację skrobi fosforanem prowadzono przy użyciu 262,7 g dwunastouwodnionego wodoroortofosforanu(V) sodu [$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$] oraz 52,2 g uwodnionego diwodoroortofosforanu(V) sodu [$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$], które rozpuszczano w 510 ml wody destylowanej. Uzyskany roztwór fosforanów mieszano z 1000 g skrobi. Sporządzony materiał suszono w temp. 60°C przez 24 godz., a następnie prażono w temp. 160°C przez 3 godz. Wyprażony materiał mielono. Nadmiar fosforanów usuwano przez trzykrotne przemycie 60% etanolem i jednokrotne przemycie 96% etanolem. Materiał suszono w temp. 30°C, następnie rozdrabniano w moździerzu i przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm [22].

Uzyskane modyfikaty skrobiowe dzielono na dwie równe części, z których jedną prażono w suszarce laboratoryjnej w temp. 160°C przez 3 godz., a drugą pozostawiano bez zmian. Po ostudzeniu wszystkie próby przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm.

W sporządzonych modyfikatach oznaczano:

- zawartość fosforu po mineralizacji z zastosowaniem wanadynianu amonu i molibdenianu amonu przy użyciu spektrometru, przy długości fali 460 [19];
- zawartość żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej po mineralizacji przy wykorzystaniu aparatu AA240FS Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer firmy Varian, stosując parametry: długość fali – 248,3 nm; czas pomiaru – 3 s; typ płomienia – powietrze/acetylen; przepływ powietrza – 13,5 l/min; przepływ acetylenu – 2 l/min [21];

- rozpuszczalność preparatów w wodzie przez oznaczenie suchej masy supernatantu uzyskanego z odwirowanego (25000 g) 1% kleiku przetrzymywanego przez 30 min w łaźni wodnej o temp. 30 lub 80°C;
- wodochłonność preparatów określano przez oznaczenie masy osadu pozostałego po odwirowaniu supetnatantu [22];
- lepkość 1% kleików po ich przetrzymywaniu przez 24 godz. w temp. 20°C. Pomiar wykonywano za pomocą aparatu HAAKE RS 50 RHEOSTRESS, stosując cylinder pomiarowy Z38, przy prędkości ścinania 50 s^{-1} przez 120 s i przy użyciu programu 120RheoWin Pro Data Manager Version 2,61 [26];
- ciepło przemiany fazowej oraz średnie ciepło właściwe przemiany przy użyciu różnicowego kolorymetru skaningowego DSC 821 firmy Mettler Toledo, stosując szybkość ogrzewania 4°C/min., w zakresie temp. 30–100°C [1]. Średnim ciepłem właściwym przemiany nazwano w pracy ilość ciepła pobieraną przez 1 g substancji podczas przemiany fazowej zachodzącej w czasie ogrzania tej substancji o 1°C. W literaturze wielkość ta określana jest jako PHI – peak height index [27];
- pęcznienie skrobi naturalnej i wysycanej żelazem mierząc przeciętną „średnicę objętościową" gałeczek skrobi naturalnej, skrobi wysycanej cytrynianem żelaza oraz skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III), po ogrzaniu wodnej zawiesiny skrobi do temp. w zakresie 25 i 90°C (co 5°C), za pomocą laserowego analizatora cząstek Mastersizer 2000 firmy Malvern Instruments, stosując przystawkę pomiarową Hydro 2000MU;
- podatność na działanie enzymów: α-amylazy (Fungamyl 800 firmy Novo Nordisk, przy pH = 5,3) i glukoamylazy (AMG 300 firmy Novo Nordisk, przy pH = 4,0), przetrzymując 0,18% kleiki wraz z enzymem w temp. 37°C przez 30 i 120 min i oznaczając ilość powstałych cukrów metodą redukcyjną [7].

Wyniki badań poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu Statistica 6.1 PL [29], stosując test Duncana przy poziomie ufności $p<0,05$. Wyniki przedstawiono w tabelach oraz na rysunkach z podaniem wartości średnich oraz najmniejszych istotnych różnic.

Wyniki i dyskusja

W pracy badano skrobię estryfikowaną fosforanami, wysycaną cytrynianem żelaza, chlorkiem żelaza lub ogrzewaną z glicyną. Modyfikaty te poddawano dodatkowemu działaniu energii cieplnej. Brak jest w literaturze danych dotyczących zmiany właściwości tych modyfikatów skrobiowych poddanych dodatkowemu działaniu wysokiej temperatury.

Zastosowany do estryfikacji fosforan naturalnie występuje w skrobi ziemniaczanej. Wraz ze wzrostem jego zawartości wzrasta rozpuszczalność i uwodnienie skrobi, osłabieniu natomiast ulegają wewnętrzne wiązania stabilizujące jej

struktury krystaliczne [4]. Można sztucznie zwiększać ilość kwasu fosforowego w skrobi poprzez dodatkową chemiczną estryfikację. W wyniku zastosowanej w badaniach estryfikacji, zawartość fosforu, zgodnie z danymi literaturowymi [4], wzrosła ponad dziesięciokrotnie w stosunku do skrobi naturalnej (tab. 1).

T a b e l a 1

Zawartość żelaza i fosforu w skrobi naturalnej i preparatach skrobiowych.
The content of phosphate and iron in native starch and starch preparations.

Rodzaj preparatu Type of preparation	Zawartość fosforu Content of phosphate [mg P/100 g]	Zawartość żelaza Content of iron [mg Fe/100g]
Skrobia naturalna Native starch	80,0	1,2
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	nieoznaczono / not indicated	33,2
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	nieoznaczono / not indicated	70,4
Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	nieoznaczono / not indicated	1,2
Fosforan(V) monoskrobiowy Monostarch phosphate	864,7	0,9

T a b e l a 2

Lepkość 1% kleików wykonanych ze skrobi naturalnej oraz z preparatów skrobiowych.
Viscosity of 1 % pastes obtained from native starch and starch preparations.

Rodzaj preparatu Type of preparation	Lepkość 1% kleików Viscosity of 1% pastes [mPa·s]	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	134,00	2,74
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	176,13	0,10
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	7,76	0,10

Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	0,10	0,10
Fosforan(V) monoskrobiowy Monostarch phosphate	39,38	68,60

Według danych literaturowych, fosforany monoskrobiowe odznaczają się obniżoną podatnością na działanie α-amylazy [28], dobrze wiążą wodę, charakteryzują się podwyższoną rozpuszczalnością i tworzą kleiki o niższej lepkości od kleików ze skrobi naturalnej [4, 16]. Badania sporządzonych w pracy fosforanów monoskrobiowych potwierdzają te dane. Lepkość kleiku sporządzonego z fosforanu monoskrobiowego była niższa od lepkości kleiku ze skrobi naturalnej (tab. 2). Fosforan skrobiowy charakteryzował się także bardzo wysoką rozpuszczalnością w wodzie i wodochłonnością już w temp. 30°C (tab. 3 i 4), co jest ważną cechą funkcjonalną fosforanu monoskrobiowego, stosowanego w przemyśle jako środek stabilizujący i zagęszczający [18]. Okazało się, że poddanie fosforanu monoskrobiowego dodatkowemu prażeniu zwiększyło jego wodochłonność, rozpuszczalność w wodzie oraz lepkość, poprawiły się więc jego właściwości funkcjonalne. Możliwe, że dzięki temu stosując w przemyśle fosforan poddany dodatkowemu prażeniu będzie można zmniejszyć jego dodatek przy zachowaniu wymaganych cech gotowego produktu.

T a b e l a 3

Rozpuszczalność w wodzie skrobi naturalnej oraz preparatów skrobiowych [%].
Solubility of native starch and starch preparations [%].

Rodzaj preparatu Type of preparation	Rozpuszczalność w temp. 30ºC Solubility in temp of 30ºC		Rozpuszczalność w temp. 80ºC Solubility in temp of 80ºC	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	0,0	1,02	25,76	70,53
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	0,0	92,45	32,79	99,71
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	0,0	89,32	27,94	91,33

Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	8,28	9,18	77,08	81,27
Fosforan(V) monoskrobiowy Monostarch phosphate	33,42	45,07	68,54	62,66
NIR LSD	1,03		1,66	

T a b e l a 4

Wodochłonność skrobi naturalnej oraz preparatów skrobiowych [g/g].
Water holding capacity of native starch and starch preparations [g/g].

Rodzaj preparatu Type of preparation	Wodochłonność w 30ºC Water holding capacity in temp of 30ºC		Wodochłonność w 80ºC Water holding capacity in temp of 80ºC	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	2,23	2,36	41,13	18,68
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	2,33	0,96	55,73	0,05
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	2,23	1,34	14,53	0,51
Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	2,36	2,76	9,61	7,57
Fosforan(V) monoskrobiowy Monostarch phosphate	32,59	44,66	51,57	57,02
NIR LSD	0,90		2,43	

Bardzo małe ciepło przemiany oraz niskie średnie ciepło właściwe przemiany oznaczone w czasie ogrzewania fosforanu(V) monoskrobiowego z wodą (tab. 5) jest prawdopodobnie spowodowane zmianami w strukturze, takimi jak zmniejszenie zawartości frakcji krystalicznej i rozpad podwójnych helis, spowodowanymi estryfikacją skrobi. Rozpad podwójnych helis wpływa na wielkość ciepła przemiany,

natomiast proces zaniku struktur krystalicznych skrobi powoduje zmiany zakresu temperatury i średniego ciepła właściwego przemiany [27].

W wyniku wysycania skrobi żelazem(III) wzrastała zawartość tego pierwiastka, z tym że dwukrotnie więcej żelaza znajdowało się w skrobi wysycanej chlorkiem żelaza niż w wysycanej cytrynianem żelaza (tab. 1).

Lepkość 1% kleików skrobi wysycanej cytrynianem żelaza(III) była wyższa od 1% kleików skrobi naturalnej (tab. 2). Było to przypuszczalnie spowodowane sieciowaniem łańcuchów skrobi przez wprowadzone do jej struktury trójwartościowe jony żelaza. Znacznie niższa lepkość 1% kleików sporządzonych ze skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III), od lepkości 1% kleików skrobi wysycanej cytrynianem żelaza(III), wynikała prawdopodobnie z dekstrynizacji, zachodzącej w czasie suszenia skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III), i depolimeryzacji, w czasie sporządzania kleików, spowodowanej ich niską wartością pH.

T a b e l a 5

Ciepło przemiany oraz średnie ciepło właściwe przemiany fazowej skrobi naturalnej i preparatów skrobi.
Heat and mean specific heat of phase transition of native starch and starch preparations.

Rodzaj preparatu Type of preparation	Ciepło przemiany Heat of phase transition [J/g]		Średnie ciepło właściwe przemiany Mean specific heat of phase transition [J/g°C]	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	15,53	11,02	1,49	0,85
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	13,12	0,00	1,17	brak przemiany
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	15,47	0,00	1,36	brak przemiany
Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	11,90	8,46	0,89	0,6
Fosforan(V) monoskrobiowy Monostarch phosphate	0,88	0,00	0,04	brak przemiany

NIR LSD	0,91	0,07

W celu dodatkowego porównania właściwości skrobi wysycanej cytrynianem żelaza(III) i chlorkiem żelaza(III) zbadano wielkość gałeczek tych skrobi oraz skrobi naturalnej przetrzymywanych w wodzie, w różnej temperaturze (rys. 1). Gałeczki wszystkich preparatów przed pęcznieniem charakteryzowały się jednakowymi rozmiarami i rozpoczynały pęcznienie w temp. powyżej 55°C. W wyniku ogrzewania największe rozmiary osiągnęły gałeczki skrobi wysycanej cytrynianem żelaza(III). Spowodowane to było prawdopodobnie usieciowaną i wzmocnioną strukturą tej skrobi. W wyniku sieciowania, gałeczki skrobi wysycanej cytrynianem żelaza(III) chłonęły najwięcej wody i pęczniały do największych rozmiarów, zanim następowało zniszczenie ich struktury. Najmniejszą prędkością pęcznienia gałeczek oraz najmniejszym ich rozmiarem w poszczególnych wartościach temperatury charakteryzowała się skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III). Skrobia ta charakteryzowała się także mniejszą wodochłonnością od skrobi naturalnej oraz wysycanej cytrynianem żelaza(III), co było także dowodem zachodzenia w skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III) procesu depolimeryzacji.

T a b e l a 6

Efekt scukrzenia uzyskany w wyniku działania glukoamylazy na skrobię naturalną i modyfikaty skrobiowe [%].
Saccharification degree of native starch and modified starch preparations by glukoamylaze [%].

Rodzaj preparatu Type of preparation	Efekt scukrzenia po 30 min Saccharification degree after 30 min		Efekt scukrzenia po 120 min Saccharification degree after 120 min	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	99,57	100	99,83	99,97
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	99,90	86,07	99,90	89,34
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	97,53	65,83	98,50	70,44

Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	95,73	92,42	98,48	96,24
Fosforan monoskrobiowy Monostarch phosphate	80,08	63,56	84,74	66,38
NIR LSD	3,66		2,44	

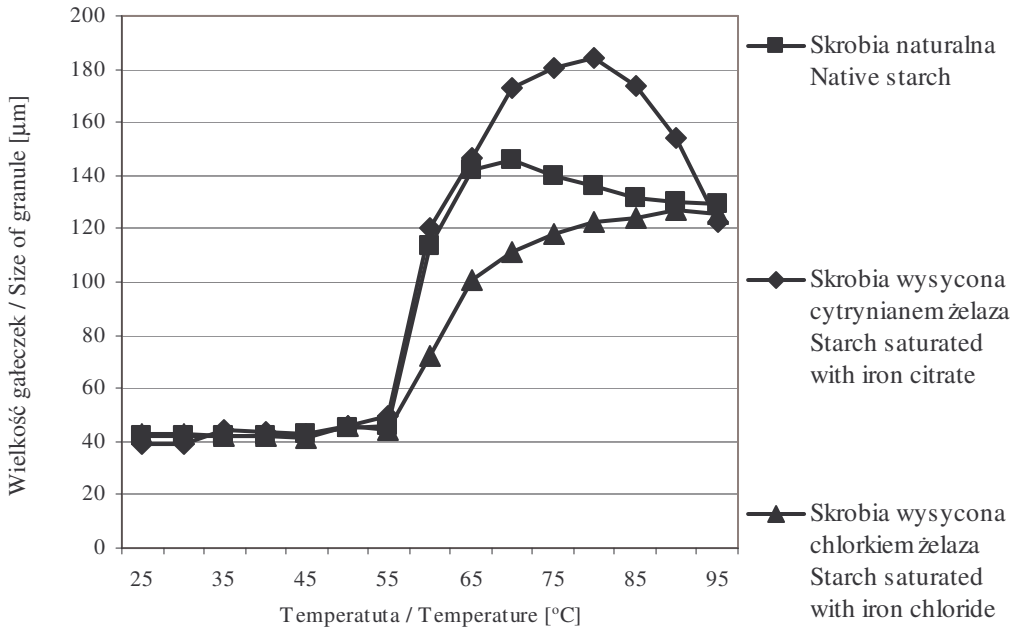
T a b e l a 7

Efekt scukrzenia uzyskany w wyniku działania α-amylazy na skrobię naturalną i modyfikaty skrobiowe [%].
Saccharification degree of native starch and modified starch preparations by α-amylase [%].

Rodzaj preparatu Type of preparation	Efekt scukrzenia po 30 min Saccharification degree after 30 min		Efekt scukrzenia po 120 min Saccharification degree after 120 min	
	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting	Bez modyfikacji fizycznej Without physical modification	Prażenie Roasting
Skrobia naturalna Native starch	38,07	32,20	45,54	39,21
Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) Starch saturated with iron citrate	36,51	24,69	41,54	31,20
Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) Starch saturated with iron chloride	31,64	15,52	36,01	16,52
Skrobia ogrzewana z glicyną Starch heated with the glycine	33,66	31,28	40,29	37,78
Fosforan monoskrobiowy Monostarch phosphate	28,03	19,36	30,76	25,53
NIR LSD	1,93		2,63	

Prażenie skrobi wysycanej żelazem powoduje jej znaczną depolimeryzację, wynikającą ze wspomnianego niskiego pH, zachodzącą w dużo większym stopniu niż w przypadku ogrzewania skrobi naturalnej. Świadczy o tym bardzo duży wzrost rozpuszczalności, brak przemiany fazowej podczas ogrzewania z wodą preparatów poddanych prażeniu oraz duży spadek lepkości, która według danych literaturowych jest dodatnio skorelowana z długością łańcuchów skrobiowych [8].

Ogrzewanie skrobi z glicyną powoduje powstawanie związków Maillarda, dzięki reakcjom zachodzącym pomiędzy produktami depolimeryzacji skrobi a aminokwasem [9]. Związki Maillarda związane ze skrobią wpływają na jej rozpuszczalność oraz na zmniejszenie podatności skrobi na działanie enzymów amylolitycznych [10]. W przeprowadzonych badaniach oprócz potwierdzenia tych danych (tab. 3, 6 i 7) skrobia ogrzewana z glicyną odznaczała się wyższą rozpuszczalnością i mniejszą wodochłonnością w temp. 80°C (tab. 3 i 4). Zmiany te zwiększyły się na skutek zastosowanego prażenia.



NIR / LSD = 4,51

Rys. 1. Wielkość gałeczek skrobi naturalnej i skrobi wysycanej żelazem, przetrzymywanych w wodzie o zróżnicowanej temperaturze.

Fig. 1. The granule size of native starch and starch saturated with iron in water of different temperatures.

Wszystkie badane modyfikaty charakteryzowały się obniżoną podatnością na działanie α-amylazy w stosunku do skrobi naturalnej (tab. 7), a w przypadku podatności na amyloglukozydazę jedynie wysycenie skrobi żelazem nie zmniejszało podatności na działanie tego enzymu (tab. 6). Podatność na działanie enzymów amylolitycznych wszystkich modyfikatów uległa zmniejszeniu po zastosowaniu prażenia. Świadczy to o zachodzącej podczas dodatkowego ogrzewania dekstrynizacji i repolimeryzacji, w wyniku której tworzą się wiązania niewrażliwe na działanie enzymów.

Zastosowane w pracy sposoby chemicznej i fizycznej modyfikacji skrobi stanowią nowe możliwości wytwarzania preparatów skrobi. Uzyskane modyfikaty dzięki swoim właściwościom mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w przemyśle, np. modyfikaty które wykazały cechy skrobi opornej typu RS4 [3, 14] mogą być stosowane jako dodatek do żywności zmniejszający jej kaloryczność i zwiększający zawartość błonnika pokarmowego.

Wnioski

1. Działając na skrobię ziemniaczaną czynnikami chemicznymi (fosforylacja, wysycanie żelazem(III) i ogrzewanie z glicyną) oraz wysoką temperaturą, uzyskano modyfikaty skrobiowe o odmiennych właściwościach od skrobi naturalnej.
2. Skrobia wysycana cytrynianem żelaza(III) charakteryzowała się większą lepkością 1% kleików oraz silniejszym pęcznieniem gałeczek od skrobi naturalnej i znacznie wyższymi wartościami tych parametrów od skrobi wysycanej chlorkiem żelaza(III).
3. Poddanie fosforanu monoskrobiowego dodatkowemu prażeniu powodowało wzrost lepkości 1% kleiku, rozpuszczalności w wodzie na zimno oraz wodochłonności.
4. Wszystkie modyfikaty skrobi, poza fosforanem monoskrobiowym, w wyniku poddania prażeniu odznaczały się podwyższoną rozpuszczalnością w wodzie, zmniejszoną lepkością 1% kleików oraz obniżonym ciepłem przemiany fazowej.
5. Skrobia wysycana chlorkiem żelaza(III) oraz fosforan monoskrobiowy poddane dodatkowemu prażeniu charakteryzowały się najniższą wśród przebadanych preparatów podatnością na działanie enzymów amylolitycznych.

Przedstawiony artykuł jest fragmentem rozprawy doktorskiej. Praca była prezentowana na XI Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Warszaw, 24 - 25 maja 2006.

Literatura

[1] Balcerowiak W.: Różnicowa kalorymetria skaningowa. Mat. III Szkoły Analizy Termicznej SAT, 2002, s. 33-48.

[2] BeMiller J., Lafayette W.: Starch Modification: Challenges and prospects. Starch, 1997, **49**, **4**, 127-131.

[3] Englyst H.N., Kingman S.M., Cummings J.H.: Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. Eur. J. Clin. Nutr., 1992, **46** Supl. **2**, S33-S50.

[4] Fortuna T.: Badania nad fosforanami skrobiowymi o niskim stopniu podstawienia fosforem. Rozprawa habilitacyjna Nr188. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1994.

[5] Fortuna T., Juszczak L., Pałasiński M.: Fosforylacja skrobi ziemniaczanej posegregowanej pod względem wielkości ziaren. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2000, **4 (25)** Supl., 91-98.

[6] Gibiński M.: Wykorzystanie jonowymiennych właściwości skrobi ziemniaczanej do jej modyfikacji. Mat. IV Letniej Szkoły Skrobiowej, Zawoja, 1-5 czerwca 1992, s. 137-148.

[7] Golachowski A., Leszczyński W.: Oznaczanie siły diastatycznej słodu i ziarna. Przem. Ferm. Owoc. Warz., 1980, **24, 2**, 1-3.

[8] Jane J., Chen J.F.: Effects of amylose molecular size and amylopectin branch chain length on paste properties of starch. Cereal Chem. 1992, **69**, 60-65.

[9] Kramhöller B., Pischetsrieder M., Severin T.: Maillard reaction of dextrin and starch. Lebensm. Unters. Forsch., 1993, **197**, 227-229.

[10] Kroh L.W., Schumacher D.: Untersuchungen zum Abbau von Maillard – Reaktions produkten durch amylolytische Enzyme. Lebensm. Unters. Forsch., 1996, **203**, 385-390.

[11] Leszczyński W.: Properties of potato starch saturated with ferric salts. Acta Alimentaria Polonica 1985, **Vol. XI (XXXV)**, 1, 21-34.

[12] Leszczyński W.: Zmiany właściwości fizycznych skrobi ziemniaczanej wywołane działaniem różnych temperatur. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności IV, 1988, **163**, 89-94.

[13] Leszczyński W.: Zmiany właściwości skrobi wywołane działaniem czynników fizycznych. Mat. IV Letniej Szkoły Skrobiowej, Zawoja, 1-5 czerwca 1992, s. 1-24.

[14] Leszcyński W.: Resistant starch – classification, structure, production. Pol. J. Food Nutr. Sci., 2004, **Vol. 13/54**, SI 1, 37-50.

[15] Lisińska G., Leszczyński W.: Potato Science and Technology. Elsevier Applied Science, London 1989.

[16] Lewandowicz G.: Modyfikacja skrobi z użyciem pola magnetycznego. Rozprawa habilitacyjna Nr 276, Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 2001.

[17] Lewandowicz G., Mączyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej. Chemik 1990, **1**, 9-13.

[18] Lewandowicz G., Walkowski A., Gawęcki J.: Fosforany skrobiowe – charakterystyka, funkcje technologiczne i żywieniowe. Przem. Spoż., 1999, **3**, 34-36.

[19] Marsh B.B.: The estimation of inorganic phosphate in the presence of adenosine triphosphate. Biochem. Biophys. Acta, 1959, **32**, 357.

[20] Okhuma K., Matsuda I., Katta Y., Hanno Y.: Pyrolisys of starch and its digestibility by enzymem – Charakterization of indigestible dextrin. Depun Kagaku, 1990, **37**, 107-114.

[21] PN-59/A-04015: Artykuły żywnościowe. Oznaczenie zawartości żelaza.

[22] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: Ausgewalthe Methoden der Starkechemie, VEB Fachbuch verlag Leipzig, 1968.

[23] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 kwietnia 2004 roku w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych i substancji pomagających w przetwarzaniu. Dz. U. 2004. Nr 94, poz. 933 z późn. zm.
[24] Röper H.: Przemysłowe produkty za skrobi – kierunki rozwoju. Mat. VII Międzyn. Konf. Skrobiowej, Kraków 12-14 czerwca 1996, s. 217-231.
[25] Samec M.: Fachzeitschrift für Erforschung, Herstellung und Verwendung von Stärke und Stärkeerzeugnissen. Die Staerke 1961, **4**, 105-114.
[26] Scheramm G.: Reologia, Podstawy i zastosowania. Ośrodek Wyd. Nauk. Poznań 1998.
[27] Singh J., Singh N.: Studies on the morphological, thermal and rheological properties of starch separated from some Indian potato cultivars. Food Chem., 2001, **75**, 67-77.
[28] Sitohy M.Z., Ramadan M.F.: Degrability of different phosphorylated starches and thermoplastic film prepared from corn starch phosphomonoesters. Starch/Stärke, 2001, **53**, 317-322.
[29] Stanisz A.: Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny. t. I. Statfost Polska, Kraków 2001.

THE PROPERTIES OF POTATO STARCH PREPARATIONS UNDERGONE BY CHEMICAL MODYFICATIONS AND ROASTING

S u m m a r y

The aim of the study was determination of the properties of preparations of potato starch obtained as an effect of chemical modifications and next roasting. The preparations of native starch were saturated with iron, heated with glicine or esterified with phosphates. The methods of modification of the potato starch applied in the experiment led to achieving the preparations with different properties from native starch. Starch saturated with iron citrate characterized higher viscosity of 1% gel and higher cell swelling in comparison to native starch and much higher than starch saturated with iron chloride. The subjection of the monostarch phosphate to the additional roasting increased the viscosity of 1% gel, solubility in low temperature as well as water adsorption. All the preparations of the modified starch, except the monostarch phosphate turned out to have increased solubility and decreased viscosity of 1% gel and lower heat of phase transition when they were exposed to the roasting. The starch saturated with iron chloride and roasted, and the roasted monostarch phosphate characterized the lowest susceptibility to the amylolytic enzymes action.

Key words: potato starch, iron(III) saturation, glicine heating, monostarch phosphate, roasting