

## WŁAŚCIWOŚCI PREPARATÓW SKROBI ZIEMNIACZANEJ KLEIKOWANEJ Z DODATKIEM ŻELAZA

*Ewa Zdybel, Wacław Leszczyński*

Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa, Akademia Rolnicza we Wrocławiu

### Wstęp

Skrobia jest jedną z najczęściej występujących w przyrodzie substancji organicznych. Jest naturalnym polimerem syntetyzowanym przez rośliny, dla których stanowi ona magazyn energii. Jest także od wielu już wieków wykorzystywana przez człowieka jako składnik pokarmu i pasz oraz jako surowiec przemysłowy [LESZCZYŃSKI 2004b].

Skrobia w naturalnej postaci ma względnie niewielkie zastosowanie w przemyśle. Obecnie na świecie produkuje się rocznie ponad 50 mln ton skrobi, z czego tylko część wykorzystywana jest w formie naturalnej. Większość wyprodukowanej skrobi poddawana jest dalszym modyfikacjom w celu zmiany właściwości skrobi w zależności od zapotrzebowania i sposobu użytkowania.

Skrobię można modyfikować poprzez działanie na nią czynnikami fizycznymi jak i chemicznymi. Fizyczne czynniki zmieniające właściwości skrobi to m.in. różne formy energii mechanicznej, termicznej, promieniowanie jonizujące, mikrofalowe i akustyczne. Fizyczne modyfikacje skrobi powodują naruszenie struktury galeczek, zmianę stopnia i rodzaju krystaliczności, zmianę przestrzennego uporządkowania łańcuchów skrobiowych [ŚMIETANA i in. 1997]. Jednym ze sposobów fizycznej modyfikacji skrobi jest działanie niskich temperatur. Przetrzymanywanie skrobi w temperaturze niższej niż 0°C (do -22°C) nie wpływa na skrobię, której wilgotność nie przekracza 25% [LESZCZYŃSKI 1988], natomiast mrożenie kleików skrobiowych przyspiesza proces retrogradacji skrobi [LESZCZYŃSKI 2004b].

Najszerze jednak zastosowanie w przemyśle znalazły preparaty skrobi modyfikowanej na drodze chemicznej. Przez takie modyfikacje wprowadza się do skrobi podstawniki i zmienia się podstawowe właściwości skrobi, takie jak masa cząsteczkowa, temperatura kleikowania, rozpuszczalność, lepkość. Przez modyfikowanie skrobi wpływa się na jej zdolność wiązania wody, stabilność temperaturową, oporność na działanie kwasów i enzymów. Do celów spożywczych i niespożywczych stosuje się cały szereg modyfikowanych skrobi o specjalnie przystosowanych właściwościach [RÖPER 1996].

Część możliwości modyfikacji skrobi związana jest z występującym w niej chemicznie związanym kwasem o-fosforowym, który związany jest estrowo z amylopektyną, tworząc tzw. kwas amylofosforowy [SAMEC 1961]. Kwas amylofosforowy ulega dysocjacji w zależności od pH. Może występować w formie wolnego kwasu, jako sól jednometaliczna lub dwumetaliczna. Metale dwuwartościowe tworzą klamry łączące reszty fosforanowe z dwóch sąsiednich łańcuchów [GIBIŃSKI 1992;

WINKLER 1960]. Kationy związane z kwasem amylofosforowym mogą ulegać wymianie w zależności od warunków środowiska. Rodzaj kationu i stopień wysycenia nimi wpływa na właściwości otrzymanych preparatów [PAŁASIŃSKI 1964]. Kleiki ze skrobi wysyczonej kationem trójwartościowym charakteryzują się niższą lepkością od kleików ze skrobi naturalnej, przy czym lepkość skrobi wysyczonej solami żelaza zależy od sposobu wysycania. Skrobia wysycana żelazem charakteryzuje się także obniżoną podatnością na działanie enzymów amylolytycznych [LESZCZYŃSKI 1985].

Skrobia z jonami metali łączy się nie tylko dzięki występującym w jej strukturze kwasowi o-fosforowemu. Może także tworzyć kompleksy z jonami metali [CIESIELSKI i in. 2003].

Niezliczona ilość modyfikatorów skrobiowych o różnych właściwościach znalazła już zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Dalsze badania pozwolą uzyskać preparaty skrobi modyfikowanej o odmiennych właściwościach, dzięki czemu rozszerzy się możliwości praktycznego ich wykorzystywania. Zastosowanie, na przykład, skrobi modyfikowanej jako nośnika dla mikroelementów może okazać się dobrym sposobem wzbogacania żywności, a uzyskane modyfikaty mogą okazać się mało podatne na działanie enzymów amylolytycznych i wchodzić w skład skrobi opornej.

Celem pracy było zbadanie właściwości uzyskanych preparatów skrobi kleikowanej z różnym dodatkiem soli żelaza(III). Metodę sporządzania preparatów dobrano w taki sposób, aby zastosować jednocześnie działanie na skrobię czynników chemicznych i fizycznych.

## Material i metody

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

Do modyfikacji skrobi użyto cytrynian żelaza(III) z „Polskich Odczynników Chemicznych” w Gliwicach.

### Sporządzanie preparatów skrobi modyfikowanej

Sporządzano 10% kleiki skrobiowe dodając do wody przed ogrzewaniem cytrynian żelaza(III) w ilościach odpowiadających 0,1 g ( $0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 1,0 g ( $0,018 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i 4,2 g ( $0,075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) żelaza na 100 g suchej skrobi.

Część skrobi wysycano roztworem cytrynianu żelaza. W tym celu przemyto skrobię pięcioma porcjami świeżo przygotowanego 1/30 molowego roztworu cytrynianu żelaza(III), a następnie przemyto próby porcjami wody destylowanej do zaniku reakcji barwnej z rodankiem potasu [LESZCZYŃSKI 1985]. Uzyskany materiał suszono w temperaturze pokojowej, następnie rozdrabniano w młynku i przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm. Z uzyskanej w ten sposób skrobi wysycanej żelazem sporządzono 10% kleik.

Jako próbę odniesienia sporządzono kleik ze skrobi naturalnej nie stosując żadnych dodatków.

Części wszystkich uzyskanych kleików poddano miksowaniu przez 2 minuty, przy szybkości 25000 obrotów na minutę.

Części kleików, zarówno poddanych, jak i nie poddanych miksowaniu mrożono w temperaturze  $-18^{\circ}\text{C}$  przez 24 godziny. Po tym czasie kleiki rozmrażano

w temperaturze pokojowej przez 24 godziny.

Wszystkie uzyskane preparaty skrobi kleikowanej suszono w temperaturze 40°C do uzyskania wilgotności 12–15%. Wyszuszony materiał mielono na młynku nożowym uniwersalnym PULVERISETTE 19 firmy FRITSCH do uzyskania granulacji poniżej 1 mm, a następnie na młynku laboratoryjnym. Zmielony materiał przesiewano przez sito o średnicy otworów 0,4 mm.

### Wykonywane oznaczenia

W uzyskanych modyfikatach oznaczono: wodochłonność i rozpuszczalność, lepkość 1% kleiku, ciepło przemiany fazowej oraz efekt scukrzenia uzyskany w wyniku działania enzymów amylolitycznych.

Rozpuszczalność preparatów określano przez oznaczenie suchej masy supernatantu uzyskanego z odwirowanego przez 14500 obrotach na minutę (25000 g) 1% kleiku przetrzymywanego przez 30 minut w łaźni wodnej o temperaturze 80°C. Wodochłonność preparatów określano przez oznaczenie masy osadu pozostałego po odwirowaniu supernatantu, z uwzględnieniem rozpuszczalności [RICHTER i in. 1968].

Lepkość 1% kleików oznaczano po ich przetrzymywaniu przez 24 godziny w temperaturze 23°C za pomocą aparatu HAAKE RS 50 RHEOSTRESS. Zastosowano cylinder pomiarowy Z38 do którego wprowadzano 30 cm<sup>3</sup> kleiku. Pomiar wykonano przy prędkości ścinania 50 s w temperaturze 23°C. Czas pomiaru 120 sekund. Pomiaru dokonano przy użyciu programu 120 RheoWin Pro Data Manager Version 2,61 [SCHERAMM 1998].

Ciepło przemiany fazowej oznaczono przy użyciu różnicowego kolorymetru skaningowego DSC 821 firmy Mettler Toledo, stosując szybkość ogrzewania 4°C/minutę, stosując zakres temperatur: 30°C–100°C [BALCEROWIAK 2002].

Podatność na działanie enzymów:  $\alpha$ -amylazy (Fungamyl 800 firmy Novo Nordisk, przy pH = 5,3) i glukozamylazy (AMG 300 firmy Novo Nordisk, przy pH = 4,0) określono przetrzymując 0,18% kleiki wraz z enzymem w temperaturze 30°C przez 30 i 120 minut i oznaczając ilość powstałych cukrów metodą redukcyjną [GOLACHOWSKI, LESZCZYŃSKI 1980]. Obliczono procentowy efekt scukrzenia preparatów w wyniku działania enzymów amylolitycznych. Efekt scukrzenia uzyskany po 30 minutach i przyjęto jako procentową zawartość frakcji skrobi szybko trawionej (RDS), efekt scukrzenia uzyskany po dalszych 90 minutach przyjęto jako procentową zawartość frakcji skrobi wolno trawionej (SDS). Jako procentową zawartość skrobi odpornej (RS) przyjęto całkowitą ilość skrobi pomniejszoną o efekt scukrzenia uzyskany po 120 minutach [ENGLIST i in. 1992].

Otrzymane wyniki przeprowadzonych badań poddawano obliczeniom statystycznym z wykorzystaniem programu Statistica 6.1 PL [STANISZ 2001], stosując test Duncana przy poziomie ufności  $p < 0,05$ . Wyniki przedstawiono w tabelach oraz na rysunkach z podaniem wartości średnich oraz najmniejszych istotnych różnic.

### Omówienie wyników

W tabelach 1 i 2 przedstawiono wyniki rozpuszczalności w wodzie i wodochłonności w temperaturze 80°C badanych preparatów skrobi. Na obie te wartości wpływ miała zarówno zastosowana modyfikacja chemiczna, jak i fizyczna.

Tabela 1; Table 1

Rozpuszczalność preparatów skrobi kleikowanej (%)  
Solubility of glueying starch preparations (%)

Rodzaj preparatu Type of preparation		Rozpuszczalność; Solubility					NIR LSD
		bez modyfikacji fizycznej without physical modification	modyfikacja fizyczna physical modification			×	
			miksowanie mixing	mrożenie freezing	miksowanie i mrożenie mixing and freezing		
Skrobia naturalna kleikowana Natural glueying starch		8,70	9,57	7,59	7,54	8,35	0,35
Skrobia wysycana żelazem kleikowana Iron saturated starch followed by glueying		29,44	31,05	22,95	31,22	28,66	
Skrobia kleikowana z dodatkiem żelaza Starch glueying with addition of iron	0,1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 0.1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	12,14	14,34	9,85	18,29	13,65	
	1,0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 1.0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	9,94	10,65	8,58	18,37	11,88	
	4,2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 4.2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	23,32	17,98	11,00	14,33	16,66	
x̄		16,71	16,72	11,99	17,95	NIR; LSD	
NIR; LSD		0,31				0,69	

Tabela 2; Table 2

Wodochłonność preparatów skrobi kleikowanej (g·g<sup>-1</sup>)  
Water holding capacity of glueying starch preparations (g·g<sup>-1</sup>)

Rodzaj preparatu Type of preparation		Wodochłonność; Water holding capacity					NIR LSD
		bez modyfikacji fizycznej without physical modification	modyfikacja fizyczna physical modification			×	
			miksowanie mixing	mrożenie freezing	miksowanie i mrożenie mixing and freezing		
Skrobia naturalna kleikowana Natural glueying starch		31,29	31,13	45,94	32,62	35,25	2,11
Skrobia wysycana żelazem kleikowana Iron saturated starch followed by glueying		57,19	59,84	38,76	54,43	52,55	
Skrobia kleikowana z dodatkiem żelaza Starch glueying with addition of iron	0,1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 0.1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	54,38	42,75	43,91	39,70	45,19	
	1,0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 1.0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	36,46	34,55	24,03	42,89	34,48	
	4,2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 4.2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	18,86	19,37	17,96	19,52	18,93	
x̄		39,64	37,53	34,11	37,83	NIR; LSD	
NIR; LSD		1,88				4,22	

Wśród wszystkich preparatów statystycznie najwyższą rozpuszczalnością charakteryzowały się preparaty skrobi wysycanej żelazem i kleikowanej: poddanej miksowaniu (31,05%), oraz poddanej miksowaniu i mrożeniu (31,22%). Statystycznie najniższą rozpuszczalnością charakteryzowały się preparaty kleikowanej skrobi naturalnej: mrożonej (7,59%), oraz miksowanej i mrożonej (7,54%). Rozpuszczalność preparatów skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza wzrastała wraz ze wzrostem dodatku żelaza.

Najwyższą wodochłonnością (52,55 g·g<sup>-1</sup>) charakteryzowały się preparaty skrobi wysycanej żelazem, kleikowanej. Wraz ze zwiększaniem dodatku żelaza do kleikowanej skrobi zmniejszała się wartość wodochłonności otrzymanych preparatów. Wśród wszystkich preparatów najniższą, statystycznie jednakową wodochłonnością charakteryzowały się wszystkie preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem dużej (4,2 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) ilości żelaza. Statystycznie najwyższą wodochłonnością charakteryzował się preparat skrobi wysycanej żelazem kleikowanej; poddanej miksowaniu (59,84 g·g<sup>-1</sup>) oraz nie poddanej działaniu czynników fizycznych (57,19 g·g<sup>-1</sup>).

Tabela 3; Table 3

Lepkość 1% kleików wykonanych z preparatów skrobi kleikowanej (mPas)  
Viscosity of 1% glues obtained from glueying starch preparations (mPas)

Rodzaj preparatu Type of preparation		Lepkość; Viscosity					NIR LSD
		bez modyfikacji fizycznej without physical modification	modyfikacja fizyczna physical modification			x̄	
			miksowanie mixing	mrożenie freezing	miksowanie i mrożenie mixing and freezing		
Skrobia naturalna kleikowana Natural glueying starch		30,81	23,51	24,04	23,22	25,39	1,51
Skrobia wysycana żelazem kleikowana Iron saturated starch followed by glueying		34,89	55,81	55,01	64,02	52,43	
Skrobia kleikowana z dodatkiem żelaza Starch glueying with addition of iron	0,1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 0.1 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	13,65	11,24	27,25	31,16	20,83	
	1,0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 1.0 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	4,04	2,84	3,18	4,23	3,57	
	4,2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> skrobi 4.2 g Fe·100 g <sup>-1</sup> starch	2,33	2,27	2,51	2,47	2,39	
x̄		17,14	19,13	22,39	25,01	NIR; LSD	
NIR; LSD		1,38				3,11	

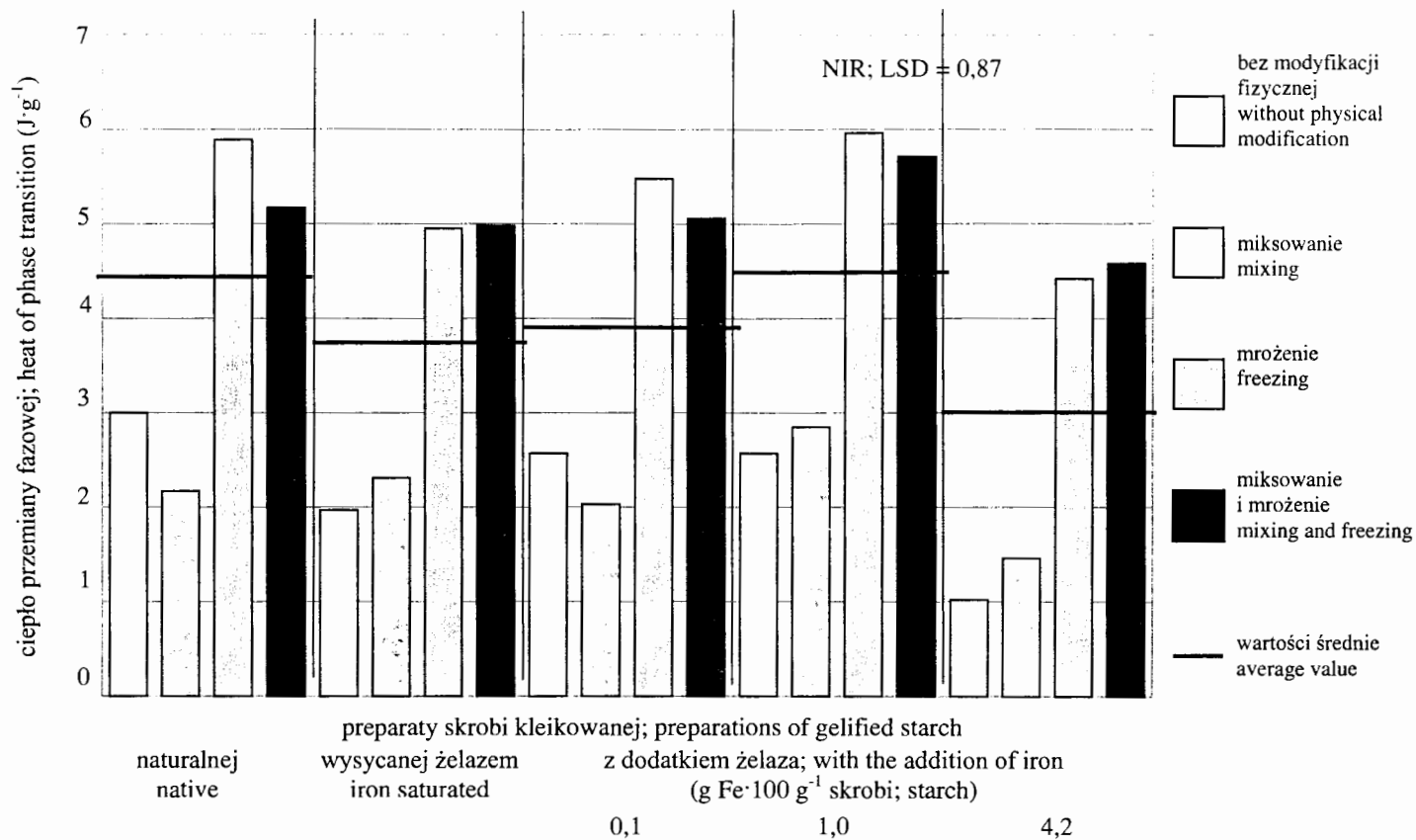
W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów lepkości 1% kleików wykonanych z badanych preparatów skrobi. Najwyższą lepkością (52 mPas) 1% kleiku charakteryzowały się preparaty kleikowanej skrobi wysycanej żelazem. Lepkość tych kleików była dwa razy większa od lepkości 1% kleików wytworzonych z preparatów kleikowanej skrobi naturalnej. Najniższą lepkością (poniżej 5 mPas) charakteryzowały się kleiki wytworzone z preparatów skrobi kleikowanej z dodatkiem średniej (1 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) i dużej ilości żelaza (4,2 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skro-

bi). Każdy z zastosowanych sposobów modyfikacji fizycznej skrobi znacząco zwiększał lepkość 1% kleików wytworzonych z preparatów tej skrobi.

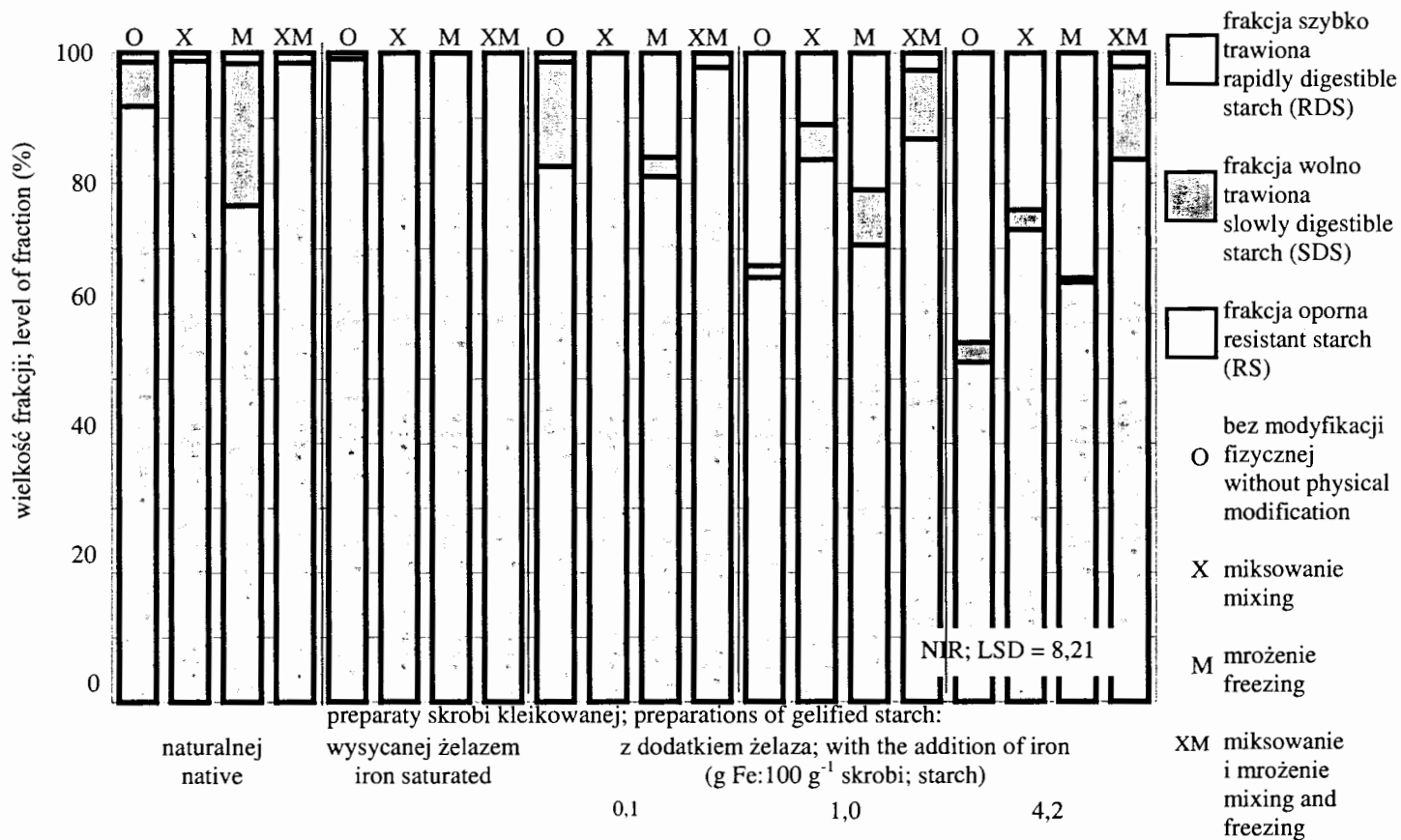
Na rysunku 1 przedstawiono wartości ciepła przemiany fazowej wraz ze średnimi wartościami ciepła przemiany fazowej badanych preparatów. Jedynie preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem dużej (4,2 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) ilości żelaza charakteryzowały się statystycznie niższą średnią wartością ciepła przemiany fazowej, w stosunku do średniej wartości ciepła przemiany fazowej preparatów kleikowanej skrobi naturalnej. Spośród zastosowanych modyfikacji fizycznych mrożenie oraz miksowanie wraz z mrożeniem spowodowały znaczny wzrost średniej wartości ciepła przemiany fazowej w stosunku do preparatów skrobi nie poddanej działaniom czynników fizycznych, jak i poddanej miksowaniu.

Na rysunku 2 przedstawiono udział frakcji RDS, SDS i RS w preparatach skrobi kleikowanej uzyskany w wyniku działania amyloglukozydazy. Preparaty skrobi naturalnej kleikowanej nie zawierały frakcji istotnie odpornej na działanie glukoamylazy. Preparat skrobi naturalnej kleikowanej nie poddanej modyfikacji fizycznej oraz preparat skrobi naturalnej, kleikowanej i mrożonej charakteryzowały się istotnym udziałem frakcji wolno trawionej, przy czym preparat skrobi poddanej miksowaniu charakteryzował się zwiększonym udziałem frakcji wolno trawionej, kosztem frakcji szybko trawionej, w stosunku do preparatu skrobi naturalnej kleikowanej nie poddanej modyfikacji fizycznej. Preparaty skrobi wysycanej żelazem, kleikowanej całkowicie ulegały działaniu glukoamylazy już po 30 minutach działania tego enzymu. Preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem małej ilości żelaza (0,1 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) poddanej miksowaniu, oraz miksowaniu i mrożeniu, uległy całkowitemu rozkładowi przez glukoamylazę w ciągu 30 minut, natomiast preparaty te wytwarzane bez modyfikacji fizycznej ulegały całkowitemu rozkładowi dopiero po 120 minutach działania glukoamylazy. Mrożenie zastosowane w czasie wytwarzania powodowało wzrost oporności tego preparatu. Większe dawki żelaza dodawane do preparatów w trakcie ich tworzenia powodowały wzrost oporności tych preparatów. Wśród preparatów wytworzonych z dodatkiem średniej ilości żelaza (1 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) największą oporność charakteryzowała preparat skrobi nie poddanej działaniu czynników fizycznych. Jednocześnie preparat ten charakteryzował się małą zawartością frakcji wolno trawionej. Preparat skrobi poddanej mrożeniu, jak i miksowaniu i mrożeniu, charakteryzował się wyższą zawartością frakcji wolno trawionej. Najwyższą opornością wśród wszystkich preparatów skrobi kleikowanej charakteryzowały się preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem dużej ilości żelaza (4,2 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) nie poddanej modyfikacji fizycznej, poddanej miksowaniu oraz poddanej mrożeniu. Jednocześnie preparaty te istotnie nie zawierały frakcji wolno trawionej. Zastosowanie miksowania wraz z mrożeniem wpłynęło na wzrost frakcji wolno trawionej oraz istotnie zmniejszało oporność preparatu.

Na rysunku 3 przedstawiono udział frakcji odpornej na działanie  $\alpha$ -amylazy w badanych preparatach skrobi kleikowanej. Statystycznie największą opornością na działanie  $\alpha$ -amylazy charakteryzowały się wszystkie preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem dużej ilości żelaza (4,2 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi). Wśród preparatów skrobi kleikowanej naturalnej, skrobi wysycanej żelazem kleikowanej i skrobi kleikowanej z dodatkiem małej ilości żelaza (0,1 g Fe·100 g<sup>-1</sup> skrobi) mrożenie powodowało wzrost zawartości frakcji odpornej na działanie  $\alpha$ -amylazy w stosunku do preparatów tych skrobi nie poddanych lub poddanych innym modyfikacjom fizycznym. We wszystkich preparatach zastosowanie miksowania powodowało obniżenie zawartości frakcji odpornej na działanie  $\alpha$ -amylazy.

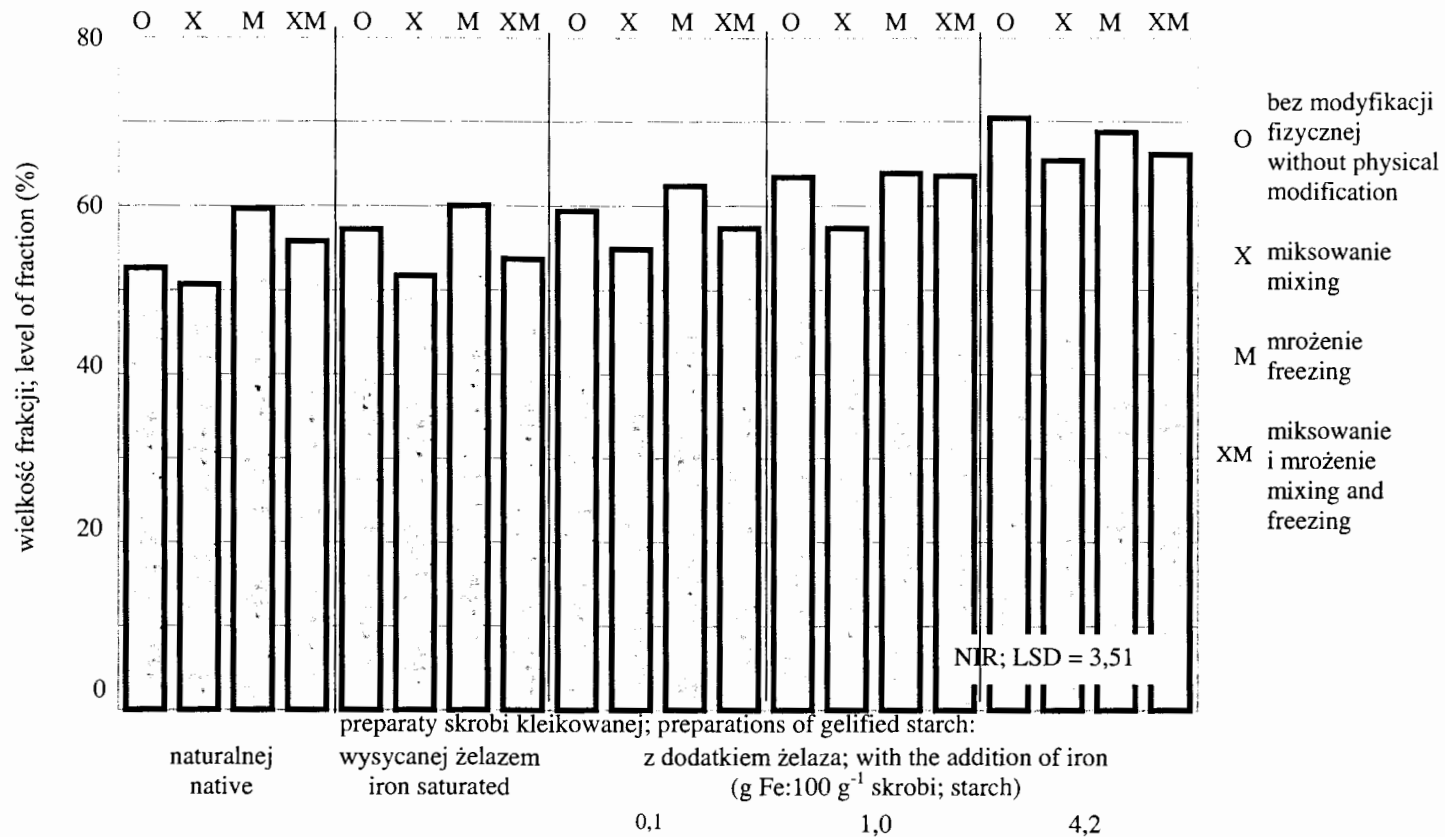


Rys. 1. Ciepło przemiany fazowej preparatów skrobi kleikowanej  
 Fig. 1. Heat of phase transition of glueyng starch preparations



Rys. 2. Procentowy udział frakcji RDS, SDS i RS uzyskany w wyniku działania amyloglukozydazy, w preparatach skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza. The percentage of RDS, SDS and RS fractions obtained as a result of amyloglucosidase activity in gleying starch with the addition of iron.





Rys. 3. Wielkość frakcji odpornej na działanie  $\alpha$ -amylazy, w preparatach skrobi kleikowanej  
Fig. 3. The fraction resistant to  $\alpha$ -amylase activity in glueying starch preparations

## Dyskusja wyników

Zastosowane modyfikacje chemiczne, fizyczne oraz skojarzenie tych metod wpłynęły istotnie na właściwości wytworzonych preparatów.

Jako modyfikację chemiczną, w pierwszej części pracy, zastosowano łączenie skrobi z żelazem. Według danych literaturowych jony żelaza mogą łączyć się ze skrobią ziemniaczaną w dwojaki sposób. Jako kationy związane z kwasem amylofosforowym oraz przez kompleksowanie skrobi jonami żelaza [RENDELMAN 1978]. Kwas amylofosforowy powstaje w wyniku estrowego łączenia się kwasu fosforowego z amylopektyną [SAMEC 1961], natomiast trójwartościowe jony żelaza powodują powstawanie nowych wiązań pomiędzy resztami fosforanowymi, łączącymi leżące obok siebie reszty fosforanowe z dwóch sąsiednich łańcuchów skrobiowych [WINKLER 1960; GIBIŃSKI 1992].

Preparaty skrobi wysycanej żelazem kleikowanej charakteryzowały się wysoką wodochłonnością. Wzrost wodochłonności spowodowany został prawdopodobnie usieciowaniem skrobi w wyniku wysycenia jej trójwartościowym żelazem. O usieciowaniu świadczyć może także wyższa lepkość 1% kleików tej skrobi, w porównaniu do skrobi naturalnej. Jednocześnie lepkość 1% kleików preparatów skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza była niższa w stosunku do preparatu skrobi naturalnej kleikowanej. W przypadku tych preparatów nie zachodziło sieciowanie łańcuchów skrobiowych jonami żelaza. Według danych literaturowych skrobia ziemniaczana wysycana trójwartościowym żelazem tworzy kleiki, które charakteryzują się wysoką lepkością po ochłodzeniu oraz obniżoną podatnością na działanie enzymów amyloolitycznych [LESZCZYŃSKI 1985].

Preparaty skrobi kleikowanej wysycanej żelazem oraz skrobic kleikowane z dodatkiem żelaza charakteryzowały się zwiększoną rozpuszczalnością w stosunku do kleikowanej skrobi naturalnej. Prawdopodobnie w trakcie kleikowania skrobi wysycanej żelazem zachodzi częściowa jej depolimeryzacja spowodowana obniżonym pH.

Preparaty skrobi kleikowanej, zarówno naturalnej, jak i wysycanej żelazem charakteryzowały się całkowitą podatnością na działanie amyloglukozydazy.

Preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza charakteryzowały się wyższą opornością na działanie enzymów amyloolitycznych od preparatów skrobi naturalnej. W przypadku preparatów skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza oporność ta wzrastała wraz z ilością żelaza w preparatach. Można przypuszczać, że w wyniku kleikowania skrobi z dodatkiem żelaza zaszło kompleksowanie łańcuchów skrobi tym pierwiastkiem w wyniku czego zmieniała się struktura łańcuchów skrobi, co utrudniło dostęp enzymów.

Modyfikacje fizyczne zastosowane podczas wytwarzania preparatów to kleikowanie, miksowanie i mrożenie. Zgodnie z danymi literaturowymi preparaty uzyskane ze skrobi skleikowanej, a następnie wysuszonej, charakteryzują się większą rozpuszczalnością oraz niższą lepkością kleików od skrobi naturalnej. Mrożenie kleiku skrobiowego powoduje retrogradację skrobi, zmniejsza się rozpuszczalność i lepkość kleiku oraz podatność skrobi na działanie enzymów amyloolitycznych [SHIN i in. 2003; LESZCZYŃSKI 2004a, 2004b].

Zastosowanie mrożenia w trakcie sporządzania preparatów spowodowało obniżenie rozpuszczalności w 80°C wszystkich preparatów, zgodnie z danymi literaturowymi. Jednoczesne zastosowanie miksowania zniwelowało ten efekt. Skoja-

rzne zastosowanie powyższych procesów, które w różny sposób powinny oddziaływać na rozpuszczalność pozwoliło stwierdzić większy wpływ miksowania.

Zastosowanie mrożenia jak i miksowania razem z mrożeniem powodowało wzrost ciepła przemiany wszystkich preparatów skrobi kleikowanej.

Z danych literaturowych wiadomo, że na wielkość ciepła przemiany wpływa niszczenie struktury podwójnych helis [SINGH, SINGH 2001]. Wyższe wartości ciepła przemiany potwierdzają więc retrogradację skrobi, która zaszła dzięki mrożeniu. W wyniku retrogradacji wzmocniona zostaje struktura podwójnych heliks, wzrasta stopień krystaliczności i zwiększa się oporność termiczna skrobi [HOOVER 2001]. Zastosowanie samego miksowania nie miało wpływu na zmianę ciepła przemiany.

Zbadane właściwości funkcjonalne preparatów skrobi wysycanej żelazem, jak i kleikowanej z dodatkiem żelaza, dają możliwość stosowania tych preparatów w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności. Mogą być one stosowane w celu wzbogacenia produktów żywnościowych w żelazo. Jest to ważne ze względu na mogące występować niedobory żelaza w diecie [GAWĘCKI, HRYNIEWIECKI 1998]. Normy żywieniowe Polski i Unii Europejskiej podają wzorcowe spożycie żelaza dla mężczyzn 9 mg, a dla kobiet 16 mg/dzień [INSEL i in. 2004]. Absorpcja żelaza z produktów pochodzenia roślinnego jest bardzo mała (1–5%) i zależy od składu diety, ale również w dużym stopniu od potrzeb organizmu [GAWĘCKI, HRYNIEWIECKI 1998]. Możliwe więc jest określenie odpowiednich dopuszczalnych wielkości dodatków preparatów skrobi wysycanej lub kompleksowanej z żelazem.

Niektóre z wytworzonych w pracy preparatów mogą stanowić skrobię oporną typu RS4 i znaleźć wykorzystanie jako dodatek do żywności zmniejszający jej strawność. Jednocześnie prowadzone są badania z użyciem zwierząt laboratoryjnych.

## Wnioski

1. W wyniku kleikowania skrobi ziemniaczanej wysycanej kationami żelaza(III) i skrobi z dodatkiem różnych ilości związków żelaza (III), a następnie miksowania i mrożenia podczas kleikowania otrzymano preparaty skrobi modyfikowanej chemicznie i fizycznie o odmiennych właściwościach od skrobi naturalnej.
2. Preparaty skrobi wysycanej żelazem, następnie kleikowanej charakteryzowały się wyższą wodochłonnością, rozpuszczalnością i lepkością 1% kleiku w stosunku do preparatów skrobi naturalnej kleikowanej.
3. Preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza charakteryzowały się wyższą rozpuszczalnością i wodochłonnością oraz niższą lepkością 1% kleiku w stosunku do preparatów skrobi naturalnej kleikowanej.
4. Mrożenie spowodowało obniżenie rozpuszczalności w temperaturze 80°C oraz wzrost ciepła przemiany fazowej wszystkich badanych preparatów.
5. Preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem 1 g i 4,2 g żelaza na 100 g skrobi, charakteryzowały się obniżoną podatnością na działanie enzymów amylolytycznych.

## Literatura

- BALCEROWIAK W. 2002. *Różnicowa kalorymetria skaningowa*, Mat. III Szkoły Analizy Termicznej SAT02, Zakopane 10–12 IV: 33–48.
- CIESIELSKI W., LIU C., YEN M., TOMASIK P. 2003. *Interactions of starch with salts of metals from the transition groups*. Carbohydrate Polymers 51: 47–56
- ENGLYST H.N., KINGMAN S.M., CUMMINGS J.H. 1992. *Classification and measurement of nutritionally important starch fractions*. European J. of Clinical Nutrition 46 Suppl. 2: S33–S50.
- GIBIŃSKI M. 1992. *Wykorzystanie jonowymiennych właściwości skrobi ziemniaczanej do jej modyfikacji*. Mat. IV Letniej Szkoły Skrobiowej „Problemy modyfikacji skrobi”, Zawoja, 1–5 VI: 137–148.
- GAWEŃKI J., HRYNIEWIECKI L. 1998. *Żywnienie człowieka. Podstawy nauki o żywieniu*. Wydawn. Nauk. PWN, Warszawa: 217–221.
- GOLACHOWSKI A., LESZCZYŃSKI W. 1980. *Oznaczanie siły diastatycznej słoðu i ziarna*. Przemysł Ferment. 24(2): 1–3.
- HOOVER R. 2001. *Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review*. Carbohydrate Polymers 45: 253–267.
- INSEL P., TURNER R.E., ROSS D. 2004. *Nutrition*. Jones and Bartlett Publishers, Second Ed., Massachusetts: 470–479.
- LESZCZYŃSKI W. 1985. *Properties of potato starch saturated with ferric salts*, Acta Aliment. Polonica Vol. XI (XXXV) 1: 21–34.
- LESZCZYŃSKI W. 1988. *Zmiany właściwości fizycznych skrobi ziemniaczanej wywołane działaniem różnych temperatur*. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Technologia Żywności IV, 163: 89–94.
- LESZCZYŃSKI W. 2004a *Skrobia oporna i jej znaczenie*. Przegląd Piekarski i Cukierniczy 7: 2–5.
- LESZCZYŃSKI W. 2004b. *Skrobia – surowiec przemysłowy, budowa i właściwości*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 500: 69–98.
- PAŁASIŃSKI M. 1964. *Badania nad lepkością kleików skrobi ziemniaczanej*. Acta Agraria et Silvestria 4: 151–166.
- RENDLEMAN J.A. 1978. *Metal – polysaccharide complexes*. Part I. Food Chem. 3: 47–79.
- RICHTER M., AUGUSTAT S., SCHIERBAUM F. 1968. *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*, VEB Fachbuch Verlag Leipzig: 110–112.
- RÖPER H. 1996. *Przemysłowe produkty ze skrobi – kierunki rozwoju*. Mat. VII Międzyn. Konf. Skrobiowej, Kraków 12–14 VI: 217–231.
- SAMEC M. 1961. *Fachzeitschrift für Erforschung, Herstellung und Verwendung von Stärke und Stärkeerzeugnissen*. Die Stärke 4: 105–114.
- SCHERAMM G. 1998. *Reologia. Podstawy i zastosowania*. Ośrodek Wydawnictw Naukowych, Poznań: 5–272.
- SHIN M., WOO K., SEIB P.A. 2003. *Hot-water solubilities and water sorptions of resistant starches at 25°C*. Cereal Chem. 80: 564–566.
- SINGH J., SINGH N. 2001. *Studies on the morphological, thermal and rheological pro-*

*perties of starch separated from some Indian potato cultivars.* Food Chem. 75: 67–77.

STANISZ A. 2001. *Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny.* T. I, Statfost Polska, Kraków: 7–362.

ŚMIETANA Z., SZPENDOWSKI J., SORAL-ŚMIETANA M., ŚWIGOŃ J. 1997. *Skrobia ziemniaczana ekstruzyjnie modyfikowana.* Przemysł Spożywczy 3: 13–15.

WINKLER S. 1960. *Die Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes der Kartoffelstärke auf komplexometrischem und allkalimetrischem Wege.* Die Stärke 12: 35–42.

**Słowa kluczowe:** skrobia ziemniaczana, chemiczne i fizyczne modyfikacje, wysycanie żelazem

### Streszczenie

Zbadano właściwości uzyskanych preparatów skrobi kleikowanej z różnym dodatkiem soli żelaza(III). Metodologię sporządzania preparatów dobrano w taki sposób, aby zastosować jednocześnie działanie na skrobię czynników chemicznych i fizycznych.

Skrobię ziemniaczaną kleikowano dodając odpowiednio 0,1, 1,0 i 4,2 g żelaza na 100 g skrobi. Kleikowano także skrobię wysycaną cytrynianem żelaza. Uzyskane kleiki poddano działaniu czynników fizycznych – miksowaniu, mrożeniu lub kombinacji tych metod, a następnie suszono i rozdrabniano. W otrzymanych preparatach oznaczano wodochłonność i rozpuszczalność, lepkość 1% kleiku, ciepło przemiany fazowej oraz efekt scukrzenia uzyskany w wyniku działania enzymów amylolitycznych.

Preparaty skrobi wysycanej żelazem, następnie kleikowanej, charakteryzowały się wyższą wodochłonnością, rozpuszczalnością i lepkością 1% kleiku, a preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem żelaza charakteryzowały się wyższą rozpuszczalnością i wodochłonnością oraz niższą lepkością 1% kleiku, w stosunku do preparatów skrobi naturalnej kleikowanej. Mrożenie spowodowało obniżenie rozpuszczalności w 80°C oraz wzrost ciepła przemiany fazowej. Preparaty skrobi kleikowanej z dodatkiem 1 g i 4,2 g żelaza na 100 g skrobi, charakteryzowały się obniżoną podatnością na działanie enzymów amylolitycznych.

### THE PROPERTIES OF POTATO STARCH PREPARATIONS GELATINIZED WITH ADDITION OF IRON

Ewa Zdybel, Wacław Leszczyński  
Department of Food Storage and Technology,  
Agricultural University, Wrocław

**Key words:** potato starch, chemical and physical modifications, saturation with iron

### Summary

The properties of preparations of potato starch glueing with various amounts of iron(III) were studied. The methodology of preparing specimens was

chosen in order to simultaneous application of both, the chemical and physical factors.

Potato starch was gluey by adding adequately 0.1; 1.0; 4.2 g iron per 100 g of starch. Starch saturated with iron citrate was also gluey. Obtained glues were exposed to physical factors: mixing, freezing or both. Afterwards they were dried and crumbled. Following properties of the received preparations were determined: water holding capacity, solubility, viscosity of 1% glues, heat of phase transition and the of fraction resistant to amyloglucosidase and  $\alpha$ -amylase activity.

Preparations of the starch saturated with iron and next gluey were characterized by higher water holding capacity, solubility and viscosity of 1% gel, whereas the preparations of the starch gluey with addition of iron showed also higher water holding capacity, solubility, but less viscosity of 1% gel in comparison to the preparations obtained from natural gluey starch. Freezing caused lowering of solubility at 80°C and an increase of the heat of phase transition. The starch preparations gluey with addition of 1 and 4.2 g iron·100 g<sup>-1</sup>, showed the decreased susceptibility to amyolytic enzymes.

Dr inż. Ewa **Zdybel**  
Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa  
Akademia Rolnicza  
ul. C.K. Norwida 25  
50-375 WROCLAW  
e-mail: maslyk@wnoz.ar.wroc.pl