

SŁAWOMIR PIETRZYK¹
LESŁAW JUSZCZAK¹
TERESA FORTUNA¹
MAŁGORZATA BĄCZKOWICZ²

¹ Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

² Katedra Technologii Gastronomicznej i Konsumpcji, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Właściwości termiczne i reologiczne skrobi ziemniaczanej acetylowanej utlenionej na różnych poziomach*

Thermal and rheological properties of potato acetylated starch oxidized at different levels

Celem pracy było określenie właściwości termicznych i reologicznych skrobi ziemniaczanej acetylowanej utlenionej na różnych poziomach. Skrobię ziemniaczaną utleniano chloranem(I) sodu na czterech różnych poziomach, a następnie przeprowadzono acetylację przy użyciu bezwodnika kwasu octowego. Efektywność procesu utleniania skrobi stwierdzono na podstawie wyznaczonej zawartości grup karboksylowych, natomiast acetylacji — grup acetylowych. Następnie badany materiał poddano analizie właściwości termicznych z wykorzystaniem DSC, charakterystyce kleikowania przy użyciu RVA oraz wyznaczeniu krzywych płynięcia kleików skrobiowych z wykorzystaniem reometru Mars II. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono zależność pomiędzy stopniem utlenienia skrobi a jej podatnością na acetylację. Skrobie zawierające w swoim składzie więcej grup karboksylowych tzn. utlenione na III i IV poziomie były mniej podatne na proces acetylacji niż skrobie utlenione na I i II poziomie. Ponadto modyfikacja spowodowała obniżenie temperatury początku przemiany (T_o) i temperatury maksimum przemiany (T_p) oraz entalpii (ΔH) wszystkich skrobi utlenionych z wyjątkiem skrobi utlenionej na II poziomie dla której entalpia wzrosła. Kleiki skrobi utlenionych acetylowanych charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami reologicznymi, które były warunkowane ich wcześniejszym stopniem utlenienia.

Słowa kluczowe: skrobia, utlenianie, acetylacja, właściwości reologiczne

The objective of work was to determine the thermal and rheological properties of potato acetylated starch oxidized at different levels. Potato starch was oxidized by sodium hypochlorite at four levels, and then acetylated using acetic anhydride. To assess the effectiveness of the oxidation and acetylation

* Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/B/NZ9/01781

Redaktor prowadzący: *Renata Lebecka*

processes, the carboxyl and acetyl groups, respectively, were determined in the modified starches. The starches were also examined for the thermodynamic characteristics of gelatinization by DSC, pasting characteristics by RVA and the flow curves of starch pastes. The results showed that oxidation level influences the effectiveness of starch acetylation. Starches having more carboxyl groups oxidized at III and IV level were less susceptible to acetylation than the starch oxidized at I and II level. Moreover, modification of oxidized starch has reduced the onset temperature (T_o) and the maximum gelatinization temperature (T_p) and the enthalpy (ΔH) of all modified starches except acetylated starch oxidized at the II level, where the enthalpy increased. Pastes of acetylated oxidized starch were characterized by different rheological properties which were dependent on an earlier oxidation.

Key word: starch, oxidation, acetylation, rheological properties

WSTĘP

Skrobia jest biopolimerem składającym się z dwóch składników: amylozy i amylopektyny. Amyloza jest cząsteczką liniową złożoną z jednostek D-glukozowych połączonych wiązaniami α -1,4 glikozydowymi, natomiast amylopektyna oprócz wiązań α -1,4 glikozydowych posiada w swojej strukturze dodatkowo wiązania α -1,6 glikozydowe (Hoover, 2001; Parker i Ring, 2001). Ze względu na właściwości fizyczne oraz chemiczne skrobia naturalna jest środkiem zagęszczającym i strukturotwórczym najczęściej stosowanym w przemyśle spożywczym. Jednakże z powodu niskiej stabilności reologicznej tworzonych przez nią kleików możliwości wykorzystania skrobi naturalnych w produktach żywnościowych są bardzo ograniczone. Dlatego skrobie naturalne poddaje się modyfikacjom fizycznym, chemicznym i enzymatycznym w celu uzyskania skrobi modyfikowanych o pożądanych właściwościach funkcjonalnych (Golachowski, 1998; Tharanathan, 2005; Walkowski i Lewandowicz, 2008).

Obecnie w celu uzyskania skrobi o pożądanych właściwościach fizyczno-chemicznych do jej modyfikacji stosuje się metody kombinowane, tzn. modyfikacje skrobi dwoma sposobami (np. modyfikacja fizyczna i chemiczna) lub z wykorzystaniem dwóch reagentów (Zdybel, 2006; Nur i Purwiyatno, 2010; Konował i in., 2012; Pietrzyk i in., 2013; Zięba i in., 2013). Przykładem skrobi podwójnie modyfikowanej chemicznie jest skrobia acetylowana utleniona. Jest to skrobia, która została utleniona za pomocą chloranu(I) sodu, a następnie do jednostki glukozowej zostały wprowadzone grupy acetylowe po reakcji z bezwodnikiem kwasu octowego. Tak modyfikowana skrobia została dopuszczona przez JECFA do stosowania w produktach spożywczych i oznaczona symbolem E 1451. Skrobia utleniona acetylowana wykazuje zdolność do tworzenia klarownych żeli w układach z cukrami w środowisku kwaśnym. Z tych względów znajduje często zastosowanie przy produkcji wyrobów cukierniczych (Miyazaki i in., 2006; Leszczyński, 2006).

Właściwości fizyczne i chemiczne skrobi modyfikowanych chemicznie zależą od wielu czynników, głównie od rodzaju czynnika modyfikującego, warunków reakcji i rodzaju użytej skrobi. Dodatkowo w metodach kombinowanych na właściwości fizyczne i chemiczne uzyskanej skrobi ma wpływ sposób jej wcześniejszej modyfikacji.

Celem niniejszej pracy było określenia wpływu stopnia utlenienia skrobi na efektywność acetylacji oraz porównanie właściwości termicznych i reologicznych uzyskanych skrobi modyfikowanych.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiła skrobia ziemniaczana wyprodukowana w zakładach PEPEES S.A. Łomża (Polska), którą utleniono na czterech poziomach, a następnie poddano acetylacji.

Utlenianie skrobi chloranem (I) sodu prowadzono w 40% zawiesinie wodnej skrobi wg Forrsell i in. (1995). Modyfikację wykonano w temp. $20 \pm 2^\circ\text{C}$, mieszając zawiesinę skrobi w środowisku alkalicznym ($\text{pH} = 10,0$) przez 50 min. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1 M roztworem H_2SO_4 do $\text{pH} = 7,0$. Ilość użytego NaOCl do utleniania była równoważna 10; 20; 40; 60 gCl/kg skrobi. Następnie skrobie przemywano, suszono w temperaturze pokojowej 48 godzin, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne (średnica oczek 0,2 mm).

Acetylację przeprowadzono zgodnie z metodyką Mężyńskiego (1972) w 30,3% wodnej zawiesinie skrobi. Do 660 g zawiesiny skrobiowej wprowadzano 15 cm^3 bezwodnego kwasu octowego (z szybkością $1 \text{ cm}^3/\text{min.}$) cały czas utrzymując $\text{pH} 8-9$ (przy użyciu 2% NaOH). Proces mieszania prowadzono jeszcze 15 minut. Po tym czasie doprowadzono pH mieszaniny do 5,2–5,6 przy użyciu 10% HCl . Następnie skrobie przemywano, suszono, rozdrabniano i przesiewano analogicznie jak po utlenieniu.

Efektywność procesów utleniania i acetylacji została sprawdzona poprzez oznaczenie w skrobiach modyfikowanych zawartości grup karboksylowych (ISO 11214) i acetylowych (Wurzburg, 1964).

W celu zbadania właściwości termicznych preparatów przeprowadzono termodynamiczną charakterystykę kleikowania przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC 204F1 (Phoenix Netsch, Niemcy). Mieszaninę skrobia-woda (1:3) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych i pozostawiono na 24 godziny w celu równomiernego nawilżenia. Następnie próbki ogrzewano w kalorymetrze w zakresie temperatur $20^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ z szybkością wzrostu temperatury $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ Jako wzorzec odniesienia stosowano puste, identyczne naczynko kalorymetryczne. Z termogramów kleikowania skrobi wyznaczono temperatury: początku T_o , maksimum T_p i końca T_k piku, zakres temperatur przemiany $\Delta T (T_k - T_o)$ oraz entalpię przemiany $\Delta H (J/g)$ odniesioną do grama skrobi.

W celu wyznaczenia właściwości reologicznych wykonano charakterystykę kleikowania 15% (w/w) zawiesin skrobiowych przy użyciu Rapid Visco Analyser (Perten Instruments, Warriewood, Australia). Próbki (cały czas mieszane z szybkością 160 rpm) ogrzewano od temp. 50°C do temp. 95°C w czasie 5,5 min., przetrzymywano w temp. 95°C przez 5 min., chłodzono do temp. 50°C w czasie 5 min. i przetrzymywano w tej temperaturze 5 min.

Krzywe lepkości pozornej 15% (w/w) kleików skrobiowych wyznaczono natomiast przy użyciu reometru Mars II (Thermo HAAKE Niemcy), w układzie stożek — płytka. Kleiki skrobiowe (otrzymane przez ogrzewanie w czasie 20 min. zawiesiny wodnej skrobi

w temp. 95°C) umieszczono między elementami pomiarowymi, termostatowano w temp. 25°C a następnie poddano działaniu ścinania ze zmienną szybkością w zakresie 1 — 300 s⁻¹. Do opisu otrzymanych krzywych płynięcia zastosowano model potęgowy:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n$$

gdzie: τ — naprężenie ścinające (Pa), K — współczynnik konsystencji (Pa·sⁿ), n — wskaźnik płynięcia, $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania (s⁻¹).

W celu określenia istotności różnic pomiędzy próbkami do wyznaczonych parametrów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukeya na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Ponadto przedstawiono w pracy statystycznie istotne współczynniki korelacji wyliczone pomiędzy wyznaczonymi parametrami.

WYNIKI I DYSKUSJA

W trakcie procesu modyfikacji skrobi chloranem (I) sodu grupy hydroksylowe występujące w amylozie i amylopektynie ulegają utlenieniu do grup karboksylowych. Ilość grup karboksylowych zawartych w skrobi świadczy więc o stopniu jej modyfikacji. Jak przedstawiono w tabeli 1 zastosowane metody utleniania skrobi okazały się efektywne, gdyż wraz ze wzrostem ilości dodanego czynnika utleniającego wzrastała ilość grup karboksylowych w skrobiach utlenionych. Jest to potwierdzeniem wyników badań Wang i Wang (2003) oraz badań Kuakpetoon i Wang (2006). Stwierdzono wysoką dodatnią korelację $r = 0,97$ pomiędzy ilością dodanej substancji utleniającej a zawartością grup karboksylowych w skrobi utlenionej. W przypadku acetylacji skrobi utlenionych uzyskano wyniki odmienne, gdyż efektywność acetylacji nie była wprost proporcjonalna do stopnia utlenienia skrobi. Najbardziej podatna na ten proces modyfikacji okazała się skrobia utleniona na poziomie II, dla której zawartość grup acetylowych w produkcie końcowym wynosiła 1,78% (tab. 1). Większa podatność na acetylację skrobi utlenionej na II poziomie niż utlenionej na poziomie I mogła być spowodowana intensywniejszą depolimeryzacją łańcuchów skrobiowych i osłabieniem struktury ziarna skrobiowego spowodowanym procesem utleniania. W wyniku tego procesu reagent miał lepszy dostęp do wnętrza ziarna skrobiowego, zwiększając tym samym efektywność procesu acetylacji. Słabsza podatność na reakcję acetylowania skrobi utlenionej na III i IV poziomie w porównaniu do skrobi utlenionej na II poziomie może być spowodowana mniejszą ilością dostępnych do acetylacji grup hydroksylowych, które wcześniej uległy utlenieniu do grup karboksylowych. Spostrzeżenie to jest zgodne z wynikami badań Khalil i in. (1995), którzy stwierdzili, iż wraz ze stopniem utlenienia skrobi maleje jej podatność na acetylację, natomiast w skrobiach poddanych wcześniejszej hydrolizie wzrasta. Uzyskane rezultaty są również potwierdzeniem naszych wcześniejszych badań (Pietrzyk i in., 2014), w których skrobia kukurydziana intensywnie utleniona była bardziej oporna na proces acetylacji niż skrobia naturalna i skrobia utleniona w niskim stopniu. W badanych skrobiach acetylowanych utlenionych zawartość grup karboksylowych wynosiła od 0,03–0,94%, natomiast acetylowych 1,37–1,78%. Rozporządzenie Ministra Zdrowia (2010) określa dla

takich skrobi dopuszczalną zawartość grup karboksylowych na poziomie 1,3%, a acetylowych 2,5%. Skrobie te spełniały wymagania dla substancji dodatkowych dozwolonych do stosowania w przemyśle spożywczym w Polsce.

Tabela 1

Zawartość grup karboksylowych i acetylowych w skrobi ziemniaczanej po modyfikacjach
Content of carboxyl and acetyl groups in potato starch after modification

Skrobia Starch	Grupy karboksylowe (%) Carboxyl groups (%)	Grupy acetylowe (%) Acetyl groups (%)
Acetylowana utleniona I Acetylated oxidized I	0,03 ± 0,00	1,59 ± 0,01
Acetylowana utleniona II Acetylated oxidized II	0,06 ± 0,00	1,78 ± 0,01
Acetylowana utleniona III Acetylated oxidized III	0,37 ± 0,01	1,53 ± 0,01
Acetylowana utleniona IV Acetylated oxidized IV	0,94 ± 0,01	1,37 ± 0,02

Wyniki termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczone za pomocą DSC przedstawiono w tabeli 2. Temperatury: początku (T_o) oraz maksimum pików (T_p) kleikowania skrobi utlenionych acetylowanych malały wraz ze wzrostem stopnia jej utlenienia i były najniższe dla skrobi utlenionej na IV poziomie, wynosiły odpowiednio $T_o = 52,3^\circ\text{C}$ oraz $T_p = 59,4^\circ\text{C}$. Stwierdzono ponadto wysokie ujemne korelacje ($r = -0,97$) zarówno pomiędzy ilością dodanego chloranu(I) sodu a temperaturą początku kleikowania (T_o) jak również pomiędzy ilością dodanego chloranu (I) sodu a temperaturą przy maksimum pików (T_p) badanych skrobi. Obniżenie tych parametrów temperaturowych związane było nie tylko ze stopniem utlenienia skrobi, ale również ze stopniem ich acetylacji.

Tabela 2

Termodynamiczna charakterystyka kleikowania utlenionej i acetylowanej skrobi ziemniaczanej
Thermodynamic characteristics of gelatinization of acetylated oxidized potato starch

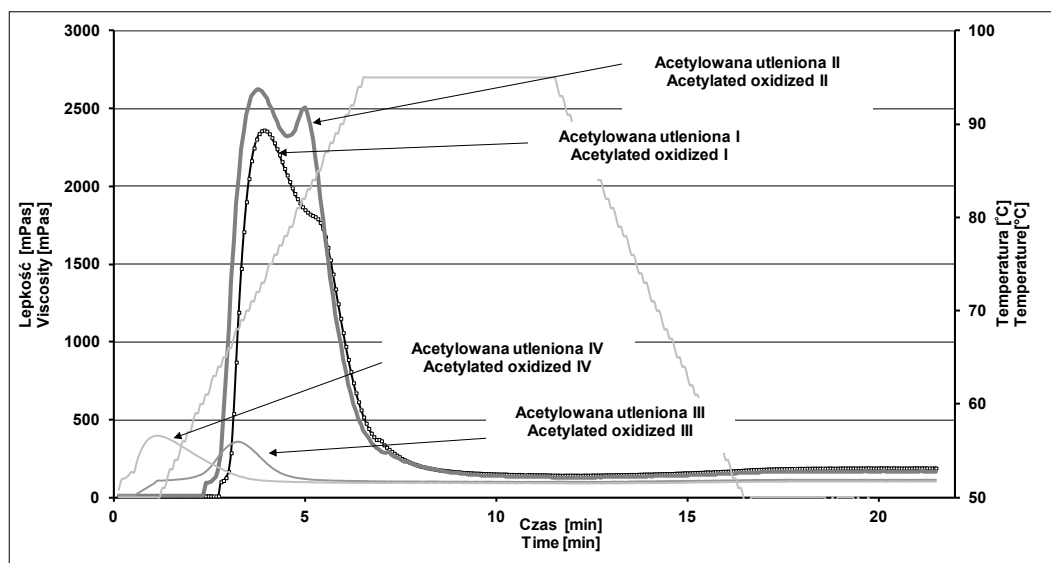
Skrobia Starch	T_o ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	T_k ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T (T_o - T_k)$ ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g s.s.)
Acetylowana utleniona I Acetylated oxidized I	62,1 ± 0,1	67,6 ± 0,1	74,9 ± 0,1 ^a	12,8 ± 0,3	14,15 ± 0,06 ^a
Acetylowana utleniona II Acetylated oxidized II	59,2 ± 0,1	65,2 ± 0,0	73,4 ± 0,2	14,2 ± 0,3	15,66 ± 0,25
Acetylowana utleniona III Acetylated oxidized III	57,7 ± 0,1	63,9 ± 0,1	75,0 ± 0,0 ^a	17,4 ± 0,1	13,74 ± 0,20 ^{a,b}
Acetylowana utleniona IV Acetylated oxidized IV	52,3 ± 0,2	59,4 ± 0,8	70,9 ± 0,2	18,3 ± 0,1	13,27 ± 0,25 ^b

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

Według Mbougoueng i in. (2012) obniżenie temperatury kleikowania skrobi acetylowanych jest związane z obecnością w nich hydrofilowych grup acetylowych, które wzmacniając wiązania wodorowe skrobi z wodą przyczyniają się do obniżenia jej temperatury kleikowania oraz zwiększenia zakresu temperatur kleikowania (ΔT), co potwierdzają

prezentowane wyniki. Również według badań Wooltona i Bamunuarachchiego (1979) wprowadzenie nowych podstawników do ziarna skrobiowego oraz depolimeryzacja łańcuchów skrobiowych powodują obniżenie temperatury początku przemiany i entalpii kleikowania. Spośród badanych skrobi acetylowanych skrobia acetylowana utleniona na II poziomie posiadała najwyższą wartość entalpii kleikowania ΔH w porównaniu do pozostałych skrobi acetylowanych utlenionych zarówno na I, III jak i IV poziomie. Ponadto wyniki entalpii charakteryzowały się korelacją dodatnią z zawartością grup acetylowych, co pokazuje istotny wpływ nie tylko stopnia utlenienia skrobi, ale również acetylacji na ciepło przemiany fazowej (ΔH) skrobi modyfikowanych w ten sposób.

Zmiany w parametrach charakterystyki kleikowania wyznaczone za pomocą RVA dla skrobi ziemniaczanej acetylowanej utlenionej na różnych poziomach przedstawiono na rysunku 1. Kleiki skrobi acetylowanych utlenionych na I i II poziomie charakteryzowały się podobnymi zmianami lepkości w trakcie całego zakresu badania tzn. cechował je znaczny wzrost lepkości w trakcie ogrzewania do temperatury 95°C, a następnie spadek lepkości kleików w trakcie przetrzymywania w temperaturze 95°C i chłodzenia. W przypadku skrobi acetylowanych utlenionych na III i IV poziomie wykres zmian lepkości ich kleików był podobny tzn. kleiki charakteryzowały się minimalnym wzrostem lepkości w trakcie ogrzewania, a następnie wartość lepkości kleików była na stałym niskim poziomie w trakcie przetrzymywania i chłodzenia.



Rys. 1. Charakterystyka kleikowania ziemniaczanej acetylowanej skrobi utlenionej
Fig. 1. Characteristic of pasting properties of acetylated oxidized potato starch

Charakterystyczne parametry procesu kleikowania i przedstawiono w tabeli 3. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem stopnia utlenienia acetylowanej skrobi utlenionej obniżała się ich temperatura kleikowania (T_p), w przypadku skrobi utlenionej na IV poziomie

wynosiła ona już 50°C. Pozostałe wyznaczone parametry tzn. lepkość maksymalna (PV), lepkość w temperaturze 95°C (HPV) oraz lepkość w temperaturze 50°C (FV) badanych kleików acetylowanych skrobi utlenionych zmniejszały się wraz ze wzrostem stopnia ich wcześniejszej modyfikacji. Wyjątkiem była jedynie lepkość maksymalna kleiku (PV) dla skrobi acetylowanej utlenionej na IV poziomie, która była wyższa w porównaniu do lepkości maksymalnej kleiku sporządzonego ze skrobi utlenionej na poziomie III. Z uzyskanych wyników można stwierdzić, że poziom utlenienia skrobi miał duży wpływ na lepkość kleików skrobi utlenionych poddanych acetylacji. Obniżenie temperatury kleikowania (T_p) skrobi acetylowanej utlenionej wraz ze stopniem utlenienia spowodowane było wprowadzeniem większej ilości nowych podstawników do struktury ziarna skrobiowego, które spowodowały zmniejszenie sił oddziaływania w rejonach amorficznych i osłabiły wiązania wodorowe występujące we wnętrzu ziarna. Zmniejszenie lepkości kleików skrobi modyfikowanych było wynikiem nie tylko obecności nowych podstawników w skrobi, ale również procesem depolimeryzacji łańcuchów amylozowych które zachodzą w trakcie zarówno procesu utleniania jak i acetylacji skrobi (Autio i in., 1996; Gunaratne i Corke, 2007). Wzrost lepkości maksymalnej w skrobi acetylowanej utlenionej na IV poziomie może sugerować powstawanie wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami amylozowymi z wykorzystaniem grup acetylowanych w skrobiach tak modyfikowanych. Wpływ procesu acetylacji na wzrost lepkości maksymalnej w skrobi kukurydzianej utlenionej na wysokim poziomie stwierdzono również w naszych wcześniejszych badaniach (Pietrzyk i in., 2014).

Tabela 3

Parametry procesu kleikowania utlenionej i acetylowanej skrobi ziemniaczanej
Pasting properties of acetylated oxidized potato starch

Skrobia Starch	Parametry — Parameters					
	T_p (°C)	PV (mPa·s)	HPV (mPa·s)	FV (mPa·s)	BD (mPa·s)	SB (mPa·s)
Acetylowana utleniona I Acetylated oxidized I	64,5 ±0,5	2376 ±21	143 ±1	190 ±1	2233 ±20	47 ±0
Acetylowana utleniona II Acetylated oxidized II	61,0 ±0,5	2625 ±3	130 ±1	169 ±2	2496 ±2	39 ±1
Acetylowana utleniona III Acetylated oxidized III	57,5 ±0,5	356 ±2	97 ±0	111 ±1	259 ±2	14 ±1 ^a
Acetylowana utleniona IV Acetylated oxidized IV	50,0 ±0,0	403 ±11	91 ±1	103 ±1	312 ±10	12 ±1 ^a

Małymi literami w kolumnach oznaczono wartości średnie nie różniące się statystycznie istotnie na poziomie $\alpha = 0,05$

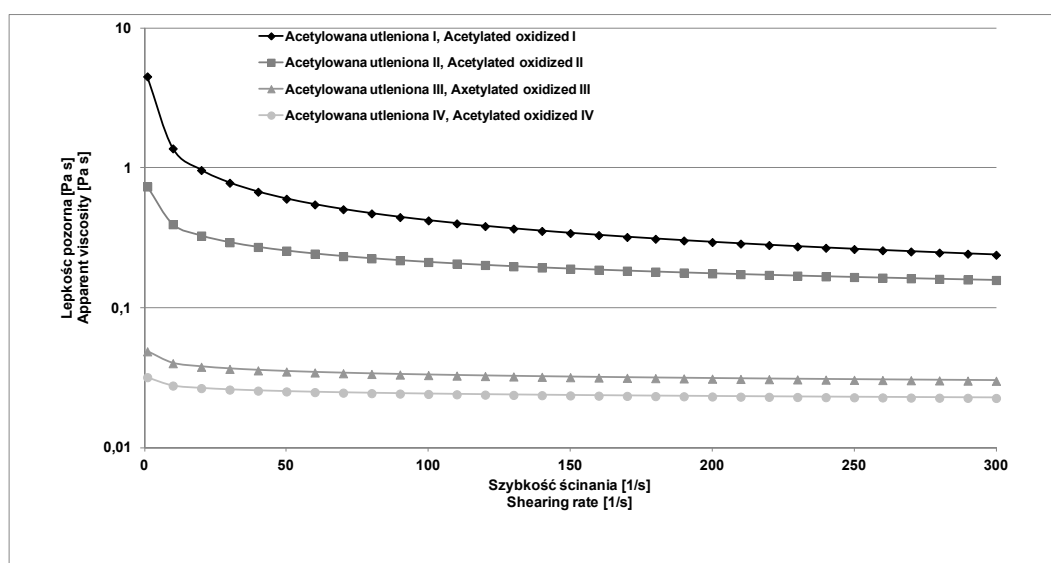
The same small letters in columns indicate values that are not significantly different at $\alpha = 0.05$

T_p : temperatura kleikowania / pasting temperature; PV: lepkość maksymalna w czasie ogrzewania / peak viscosity during heating; HPV: lepkość w 95°C / hot paste viscosity at 95°C; FV: lepkość końcowa (w 50°C) / final viscosity (at 50 °C); BD: spadek lepkości przy ogrzewaniu / breakdown VALUE = PV-HPV, SB: wzrost lepkości w trakcie chłodzenia / setback VALUE = FV-HPV

Ponadto wszystkie badane skrobie modyfikowane charakteryzowały się dużą stabilnością reologiczną w trakcie chłodzenia i przetrzymywania kleików w temp. 50°C, o czym świadczyły niskie wartości parametru SB (od 12 do 47 mPa·s). Stabilność reologiczna kleików w trakcie ogrzewania i przetrzymywania w temperaturze 95°C była wyższa w

przypadku skrobi acetylowanych utlenionych na III i IV poziomie w porównaniu do skrobi acetylowanych utlenionych na I i II poziomie (wartości BD).

Na rysunku 2 przedstawiono lepkość pozorną kleików badanych skrobi. Kleiki cechowały się właściwościami cieczy nienewtonowskich, rozrzedzanych ścinaniem, co jest charakterystyczne dla kleików skrobi naturalnych jak i modyfikowanych (Fortuna i in., 2004). W całym zakresie pomiaru skrobie acetylowane utlenione na I i II poziomie charakteryzowały się wyższymi wartościami lepkości pozornej niż skrobie acetylowane utlenione na III i IV poziomie. Świadczy to o dużym wpływie stopnia wcześniejszego utlenienia skrobi przed acetylacją na zmiany lepkości pozornej kleików wyznaczonej w zakresie szybkości ścinania $1\text{--}300\text{ s}^{-1}$. Można zauważyć ponadto, iż zmiany lepkości pozornej kleików skrobi acetylowanej utlenionej na I i II poziomie w trakcie analizy były większe niż w przypadku skrobi acetylowanej utlenionej zarówno na III i IV poziomie, co świadczyło o ich mniejszej stabilności reologicznej na zastosowane warunki ścinania.



Rys. 2. Krzywe lepkości pozornej kleików ziemniaczanej acetylowanej skrobi utlenionej
Fig. 2. Apparent viscosity acetylated oxidized potato starch

Wyznaczone krzywe płynięcia opisano modelem potęgowym, a wyliczone parametry tego modelu przedstawiono w tabeli 4. Wartość współczynnika konsystencji (K) była najwyższa dla skrobi acetylowanej utlenionej na I poziomie, czyli dla kleiku o największej lepkości podczas chłodzenia (wyznaczonej za pomocą RVA; tab. 3). Jednakże wartość „n” uzyskana dla tej skrobi modyfikowanej była najniższa, co potwierdzało mniejszą stabilność reologiczną tego kleiku i silniejszą tendencją do rozrzedzania ścinaniem. Acetylowane kleiki skrobi utlenionej na III i IV poziomie charakteryzowały się natomiast wartościami współczynnika konsystencji K na najniższym poziomie (nieróżniącym się statystycznie istotnie). Jednakże w przypadku skrobi acetylowanej utlenionej na III i IV poziomie

wartość współczynnika „n” wynosiła od 0,92 do 0,94, co świadczyło o tendencji tych kleików do zachowywania się jak ciecze newtonowskie w zastosowanych warunkach ścinania. Wyliczony współczynnik determinacji R^2 wynosił od 0,9294 do 0,9757, co świadczyło o dobrym dopasowaniu danych do zastosowanego modelu potęgowego.

Tabela 4

Parametry reologiczne modelu potęgowego dla kleików utlenionej i acetylowanej skrobi ziemniaczanej
Rheological parameters of power law model for acetylated oxidized potato starch

Skrobia Starch	K (Pa·s ⁿ)	n	R ²
Acetylowana utleniona I Acetylated oxidized I	4,535 ± 0,177	0,49 ± 0,01	0,9204
Acetylowana utleniona II Acetylated oxidized II	0,740 ± 0,017	0,73 ± 0,03	0,9688
Acetylowana utleniona III Acetylated oxidized III	0,049 ^a ± 0,001	0,92 ± 0,01 ^a	0,9605
Acetylowana utleniona IV Acetylated oxidized IV	0,032 ^a ± 0,000	0,94 ± 0,01 ^a	0,9757

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

WNIOSKI

1. Stwierdzono zależność pomiędzy stopniem utlenienia skrobi a jej podatnością na acetylację. Skrobie zawierające w swoim składzie więcej grup karboksylowych tzn. utlenione na III i IV poziomie były mniej podatne na proces acetylacji niż skrobie utlenione na I i II poziomie.
2. Modyfikacja spowodowała obniżanie temperatury początku przemiany (T_0) i temperatury maksimum przemiany (T_p) oraz entalpii (ΔH) wraz ze stopniem utlenienia, z wyjątkiem z wyjątkiem skrobi utlenionej na II poziomie, dla której entalpia wzrosła.
3. Kleiki skrobi utlenionych po acetylacji charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami reologicznymi, które były warunkowane ich wcześniejszym stopniem utlenienia. Kleiki skrobi acetylowanej utlenione na I i II poziomie charakteryzowały się silniejszą tendencją do rozrzedzania ścinaniem w zastosowanych warunkach pomiaru.
4. Pożądana stabilność reologiczna uzyskanych preparatów modyfikowanych wskazuje na możliwość ich wykorzystania w przemyśle spożywczym jako substancji zagęszczającej i strukturotwórczej.

LITERATURA

- Autio K., Suortii T., Hamunen A., Poutanen K., 1996. Heat-induced structural changes of acid-hydrolysed and hypochlorite-oxidized barley starches. *Carbohydr. Polym.* 29: 155 — 161.
 Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L. 2004. Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 3: 21 — 32.

- Golachowski A. 1998. Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym, *Zeszyty Naukowe AR we Wrocławiu* 328: 117 — 124.
- Gunaratne A., Corke H. 2007. Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. *Food Chem.* 105: 917 — 925.
- Forsell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K. 1995. Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke* 47: 371 — 377.
- Hoover R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: review. *Carbohydr. Polym.* 45: 253 — 267.
- ISO 11214: 1996. Modified Starch — Determination of Carboxyl Group Content of Oxidized Starch.
- Khalil M. I., Hashem A., Hebeish A. 1995. Preparation and Characterization of Starch Acetate. *Starch/Starke* 47: 394 — 398.
- Konował E., Lewandowicz G., Thanh-Blicharz J., Prochaska K. 2012. Physicochemical characterisation of enzymatically hydrolysed derivatives of acetylated starch. *Carbohydr. Polym.* 87: 1333 — 1341.
- Kuakpetoon D., Wang Y.J. 2006. Structural characteristic and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylase content. *Carbohydr. Polym.* 341: 1896 — 1915.
- Leszczyński W. 2006. Zastosowanie skrobi modyfikowanych w przemyśle spożywczym cz. II Skrobie chemicznie modyfikowane. *Przemysł Piekarski i Cukierniczy* 6: 6 — 8.
- Mbougueng P.D., Tenin D., Scher J., Tchiégang C. 2012. Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *J. Food Eng.* 108: 320 — 326.
- Mężyński L. 1972. Acetylowanie skrobi. *Przemysł Chemiczny* 51 (5): 289 — 290.
- Miyazaki M., van Hung P., Maedo T., Morita N. 2006. Recent advances in application of modified starches for breadmaking. *Trends Food Sci. Tech.* 17: 591 — 599.
- Nur A., Purwiyatno H. 2010. Gelatinization properties of white maize starch from three varieties of corn subject to oxidized and acetylated-oxidized modification. *Int. Food Res. J.* 17: 961 — 968.
- Parker S., Ring S.G. 2001. Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *J. Cereal Sci.* 34: 1 — 17.
- Pietrzyk S., Juszcak L., Fortuna T., Królikowska K. 2013. Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na ich właściwości reologiczne. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 3 (88): 125 — 139.
- Pietrzyk S., Juszcak L., Fortuna T., Ciemnińska A. 2014. Effect of the oxidation level of corn starch on its acetylation and physicochemical and rheological properties. *J. Food Eng.* 120: 50 — 56.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2010r w sprawie specyfikacji i kryteriów czystości substancji dodatkowych. *Dz.U. Nr 2, poz. 3.*
- Tharanathan R. N. 2005. Starch-value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci.* 45: 371 — 384.
- 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.
- Walkowski A., Lewandowicz G. 2008. Skrobie modyfikowane właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przemysł Spożywczy* 5 (12): 49 — 51.
- Woolton M., Bamunuarachchi A. 1979. Application of differential scanning calorimetric to starch gelatinization. *Starch/Stärke* 31(6):201—204.
- Wurzburg O. B. 1964. Acetylation. Method in carbohydrate chemistry. Eds. R. L. Whistler, R.J. Smith, J. N. BeMiller and M. L. Wolfrom. Academic Press Inc., New York.
- Zdybel E. 2006. Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 4 (49): 19 — 31.
- Zięba T., Kapelko M., Szumny A. 2013. Effect of preparation method on the properties of potato starch acetates with an equal degree of substitution. *Carbohydr. Polym.* 94: 193 — 198.