

HANNA ŚMIGIELSKA, GRAŻYNA LEWANDOWICZ

## WŁAŚCIWOŚCI FUNKCJONALNE SKROBI MODYFIKOWANYCH WZBOGACONYCH JONAMI MIEDZI

### Streszczenie

Celem pracy była ocena przydatności najpopularniejszych, handlowych spożywczych skrobi modyfikowanych jako nośników składników mineralnych.

Badaniom poddano spożywcze skrobie modyfikowane różniące się zarówno sposobem modyfikacji, jak i stopniem podstawienia. Proces adsorpcji jonów miedziowych prowadzony był z roztworu soli w zawieszynie skrobiowej poniżej temperatury kleikowania. W badanych skrobiach oznaczano zawartość miedzi metodą AAS, określano przebieg kleikowania przy użyciu wiskografu Brabendera, a także zmiany barwy poprzez jej pomiar w systemach CIE  $Y_{xy}$  oraz  $L^*a^*b^*$ . Badano strukturę krystaliczną metodą dyfrakcji promieni Roentgena oraz określano sposób wiązania jonów miedziowych metodą EPR.

Stwierdzono, że skrobie modyfikowane efektywnie adsorbują jony miedzi i mogą być stosowane jako nośniki składników mineralnych w procesach wzbogacania żywności, przy czym: hydrofilowy bądź hydrofobowy charakter grup modyfikujących wpływa na proces adsorpcji; obecność polarnych grup karboksylowych poprawia efektywność adsorpcji, natomiast wprowadzenie niepolarnych grup acetylowych zmniejsza jej wydajność. Jony miedzi są rozproszone równomiernie w całej próbce i nie występują pozostałości soli użytej do adsorpcji. Obecność zaadsorbowanych jonów miedziowych nie wpływa na typ struktury krystalicznej skrobi modyfikowanych. Wzbogacanie jonami miedzi nieznacznie zmienia barwę powstałych preparatów oraz modyfikuje w niewielkim stopniu ich właściwości reologiczne. Niewielkie zmiany we właściwościach użytkowych pozwalają na rekomendację wszystkich badanych preparatów jako nośników składników mineralnych w żywności.

**Słowa kluczowe:** skrobia; modyfikowana; utleniona; acetylowana; sieciowana; miedź; wzbogacanie

### Wprowadzenie

Wzbogacanie żywności, w witaminy i składniki mineralne, ma na celu przede wszystkim zapobieganie chorobom metabolicznym, będącym następstwem zbyt dużego przetwarzania żywności lub spożywania źle zbilansowanych diet [1]. Proces ten powi-

---

*Dr inż. H. Śmigielka, Katedra Chemii Produktów Naturalnych, Wydz. Towaroznawstwa, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Al. Niepodległości 10, 60-967 Poznań, dr hab. inż. G. Lewandowicz prof. AR, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności, Wydz. Nauk o Żywności, Akademia Rolnicza im. A. Cieszkowskiego w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań*

nien zapewniać nie tylko wprowadzenie do produktów spożywczych substancji wzbogacających we właściwej formie i dawce, ale również umożliwić równomierne ich rozprowadzenie. Można to osiągnąć np. poprzez zastosowanie odpowiednich nośników, tj. substancji łatwo dostępnych, wykorzystywanych w wytwarzaniu wielu produktów spożywczych, jak również niezmieniających ich jakości i smaku. Takim nośnikiem może być skrobia modyfikowana. Skrobie utlenione, używane do produkcji deserów, otrzymały pozytywną ocenę towaroznawczą jako nośniki soli miedzi i żelaza [10, 11], natomiast skrobie acetylowane, a także sieciowane są przedmiotem naszych dalszych badań nad procesem fortyfikacji. W badaniach zastosowano skrobie modyfikowane chemicznie, przeznaczone do produkcji deserów w proszku, budyni, galaretek, a także majonezów, sosów i kremów o zmniejszonej zawartości tłuszczu. Wzbogacone produkty tego typu po pozytywnej ocenie towaroznawczej mogłyby nosić miano żywności prozdrowotnej.

Skrobie modyfikowane chemicznie, a następnie wzbogacane w składniki mineralne, mogą jednak wykazywać inne właściwości funkcjonalne niż preparaty wyjściowe, zatem celem badań było określenie tych zmian. Realizując ten cel zbadano: przebieg kleikowania wzbogaconej skrobi, jej krystaliczność, barwę powstałych preparatów, a także równomierność rozłożenia mikroelementu w produkcie.

### Material i metody badań

Do badań użyto skrobi produkowanych przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemniaczanego S.A. w Luboniu. Były to skrobie modyfikowane poprzez utlenienie o różnych stopniach podstawienia: 'Skrobia budyniowa' (E 1403) i 'Skrobia żelująca' (E 1404), jak również skrobie modyfikowane metodą estryfikacji: fosforan diskrobiowy 'Luboterm' (E 1412), skrobia acetylowana 'Zagęstnik AC' (E 1420) oraz acetylowany adypinian diskrobiowy 'Zagęstnik AD' (E 1422). Naturalna skrobia ziemniaczana 'Superior Standard' stanowiła materiał odniesienia.

Adsorpcję miedzi prowadzono z wodnych roztworów siarczanu(VI) miedzi(II) w zawiesinie skrobiowej w temp. 50°C, czyli poniżej temperatury kleikowania. Do naważki zawierającej 2 g s.s. produktu skrobiowego dodawano kolejno 0,5; 2,5 oraz 5 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu siarczanu miedzi o stężeniu 1 mg Cu/cm<sup>3</sup>, uzupełniano do 20 cm<sup>3</sup> roztworu, próby mieszano w łaźni wodnej o temp 50°C w ciągu 1 godz., próby odwirowywano i dekantowano, a następnie powstały produkt suszono na powietrzu i kierowano do dalszych badań.

Poziom adsorpcji miedzi w preparatach skrobiowych analizowano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej Varian 800, metodą absorpcji płomieniowej przy długości fali  $\lambda = 324,8$  nm. Przed pomiarem próby mineralizowano metodą moką, za pomocą stężonego HNO<sub>3</sub>, w piecu mikrofalowym CEM 2000. Próby wykonywano w trzech powtórzeniach.

Przebieg kleikowania badanych preparatów skrobiowych wyznaczano za pomocą aparatu Brabendera z zastosowaniem następujących warunków pomiarowych: puszka pomiarowa 0,07 Nm; ogrzewanie w zakresie 25–92,5°C z prędkością 1,5°/min; termostatowanie w temp. 92,5°C – 20 min.; chłodzenie w zakresie 92,5–25°C z prędkością 1,5°/min. Skrobie utlenione badano w stężeniu 8%, natomiast estryfikowane – 3,3%.

Absolutny pomiar barwy preparatów prowadzono w systemach CIE  $Y_{xy}$  oraz  $L^*a^*b^*$  za pomocą aparatu Chroma Meter CR-300 firmy Minolta. Warunki pomiarowe: geometria pomiarowa - d/0°, układ oświetlenie/obserwator – C.

Badanie struktury krystalicznej preparatów wzbogaconych miedzią wykonywano metodą dyfrakcji promieni Roentgena (X-ray) przy użyciu aparatu TUR 62 Carl Zeiss (Niemcy). Warunki pomiaru: lampa rentgenowska Cu K $\alpha$  (filtr Ni), napięcie 30 kV, natężenie prądu 15 mA, skanowanie przy kącie odbłyску  $\Theta$  w zakresie od 2–18°. W celu wyeliminowania wahań krystaliczności względnej preparatów wywołanej ich różnicami wilgotności, badane próby kondycjonowano w atmosferze o wilgotności względnej 92% w ciągu 48 godz., wytworzonej w eksykatorze napełnionym nasyconym roztworem węglanu sodu.

Badania widm EPR centrów paramagnetycznych występujących w badanych próbach przeprowadzono za pomocą spektrometru Radiopan Se/X-2547.

## Wyniki i dyskusja

Skrobie modyfikowane chemicznie w istotny sposób różnią się właściwościami fizykochemicznymi i funkcjonalnymi, co zasadniczo wpływa na kierunki ich zastosowania [8, 9]. Najpopularniejsze na polskim rynku skrobie utlenione stosuje się głównie do sporządzania deserów mlecznych bądź owocowych. Do wytwarzania produktów spożywczych o charakterze emulsji, takich jak majonezy, margaryny niskotłuszczowe czy też sosy celowe jest użycie skrobi modyfikowanych w drodze estryfikacji [8].

Zastosowanie różnych skrobi modyfikowanych do adsorpcji (tab. 1) w istotny sposób zmieniło efektywność adsorpcji. Podczas gdy skrobie modyfikowane przez utlenienie adsorbowały miedź bardzo efektywnie, skrobie estryfikowane pochłaniały ten jon znacznie słabiej. Przy zawartości miedzi w roztworze adsorpcyjnym na poziomie 0,5 g/ml była ona praktycznie w pełni pochłaniana przez skrobie utlenione. Szczególnie efektywną w procesie adsorpcji była ‘Skrobia żelująca’, czyli skrobia utleniona o wyższym stopniu podstawienia grupami karboksylowymi. Sugeruje to istotny wpływ polarnych grup karboksylowych na proces adsorpcji. Hipotezę tę potwierdziła gorsza efektywność adsorpcji przy zastosowaniu skrobi modyfikowanych zawierających w swej strukturze relatywnie niepolarne grupy acetylowe tj. przez skrobie acetylowaną (E 1420), oraz acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422) (tab. 1).

Tabela 1

Efektywność adsorpcji jonów miedziowych przy zastosowaniu różnych skrobi modyfikowanych.  
Adsorption effectiveness of copper ions using different modified starches.

Skrobia modyfikowana Modified starch	Zawartość grup karboksylowych Content of carboxyl groups [%]*	Zawartość grup acetylowych Content of acetyl groups [%]*	Stężenie jonów miedziowych w roztworze do adsorpcji Copper ions concentration in adsorption solution [mg Cu /g ]	Zawartość miedzi w skrobi po adsorpcji Content of copper in the starch after adsorption [mg Cu/g]	Efektywność adsorpcji Effectiveness of adsorption [%]
E 1403	0,04	-	0,5	0,47±0,03	
E 1403	0,04	-	2,5	1,02±0,04	
E 1404	0,1	-	0,5	0,50±0,04	100
E 1404	0,1	-	2,5	1,71±0,06	68
E 1412	-	-	0,5	0,45±0,04	90
E 1412	-	-	2,5	0,88±0,03	35
E 1420	-	1,5	0,5	0,33±0,02	66
E 1420	-	1,5	2,5	0,70±0,04	28
E 1422	-	1,8	0,5	0,28±0,03	56
E 1422	-	1,8	2,5	0,70±0,03	28

Źródło: / Source: \*Prochaska K., Kędziora P., Le Thanh J., Lewandowicz G.: Surface activity of commercial food grade modified starches. Colloid Surfaces B. Biointerfaces, 2007, **60**, 187-194.

Przy określaniu barwy preparatów zastosowano obiektywne metody oceny tej cechy w systemach:  $L^*a^*b^*$  i  $Yxy$ . Stwierdzono, że barwa preparatów skrobiowych bardzo nieznacznie zmieniła się wskutek zaadsorbowania jonów miedziowych (tab. 2). Wizualnie preparaty były nieco bardziej błękitne, jednak należy podkreślić, że parametry ich barwy nie odbiegały od zaleceń Polskiej Normy [7], stanowiącej, że jasność skrobi ziemniaczanej naturalnej wyznaczana w systemie  $L^*a^*b^*$  powinna wynosić nie mniej niż  $L = 91$ . Skrobia ziemniaczana ('Superior Standard'), niemodyfikowana, która stanowi wzorzec „bieli”, charakteryzuje się parametrami barwy określonymi wartościami:  $Y = 83,72$ ,  $x = 0,3113$ ,  $y = 0,3199$  lub  $L = 93,32$ ,  $a = -1,12$  i  $b = 1,59$ . Zarówno preparaty utlenione, jak i estryfikowane, wzbogacone miedzią tylko nieznacznie różniły się parametrami barwy pomiędzy sobą (tab. 2). Różnica, w odniesieniu do preparatów niewzbogaconych, była również niewielka.

Tabela 2

Parametry barwy skrobi modyfikowanych.  
Colour parameters of modified starches.

Skrobia modyfikowana Modified starch	Zawartość Cu w próbie skrobi Content of Cu in the starch sample [mg/g]	Parametry barwy Colour parameters					
		w systemie Yxy in the Yxy system			w systemie Lab in the Lab system		
		Y	x	y	L	a	b
E 1403	0	84,42	0,3135	0,3221	93,63	-1,2	+2,76
E 1403 wzbogacona E 1403 fortified	0,71	80,57	0,3064	0,3211	91,94	-4,24	+1,19
E 1404	0	86,90	0,3115	0,3204	94,69	-1,36	+1,82
E 1404 wzbogacona E 1404 fortified	0,88	81,94	0,3013	0,3177	92,54	-5,23	-0,89
E 1412	0	81,65	0,3115	0,3201	92,41	-1,19	+1,67
E 1412 wzbogacona E 1412 fortified	0,45	79,91	0,3080	0,3219	91,64	-3,78	+1,70
E 1420	0	81,11	0,3112	0,3198	92,17	-1,20	+1,52
E 1420 wzbogacona E 1420 fortified	0,33	80,61	0,3101	0,3211	91,95	-2,41	+1,8
E 1422	0	84,64	0,3111	0,3198	93,72	-1,27	+1,57
E 1422 wzbogacona E 1422 fortified	0,28	80,97	0,3102	0,3209	92,11	-2,25	+1,74

Obecność jonów miedziowych w preparatach skrobi modyfikowanych zmieniła w niewielkim, aczkolwiek zauważalnym stopniu przebieg ich kleikowania w aparacie Brabendera (tab. 3). Znany jest fakt, że skrobie modyfikowane różnią się właściwościami użytkowymi [12, 13]. Szczególnie znamienne różnice występują w odniesieniu do właściwości reologicznych. Skrobie modyfikowane poprzez obróbkę chloranem(I) sodu (E 1403 i E 1404), które zawierają modyfikujące grupy karboksylowe odznaczają się również znacznie zredukowaną lepkością [4, 9]. Jest to spowodowane hydrolizą towarzyszącą procesowi utlenienia. Wiązało się to z koniecznością prowadzenia niniejszych badań reologicznych skrobi utlenionych w wyższych niż 3,3% stężeniach kleików skrobiowych (stężenie 3,3% standardowo stosowane jest w badaniach lepkości skrobi ziemniaczanej i jej pochodnych) [6, 7, 8]. Przebieg kleikowania skrobi modyfikowanych poprzez utlenienie, odznaczał się występowaniem piku lepkości (odpowiadającemu silnemu spęcznieniu nie w pełni rozpuszczonych granulek skrobiowych) w początkowej fazie tego procesu (tab. 3). Kontynuacja procesu rozpuszczania, zwłaszcza w temp. powyżej 90°C powodowała istotny spadek lepkości (ang. break-down). Podczas chłodzenia lepkość układu rosła, szczególnie wyraźnie w przypadku 'Skrobi żelującej' (E 1404) - zaprojektowanej do otrzymywania produktów typu gala-

retka. Wzbogacenie jonami miedzi preparatów skrobi modyfikowanych przez utlenienie spowodowało niewielki (1–2°C) wzrost temperatury kleikowania oraz wzrost lepkości końcowej (tab. 3). Tę ostatnią zmianę należy uznać za korzystną ze względów technologicznych.

Tabela 3

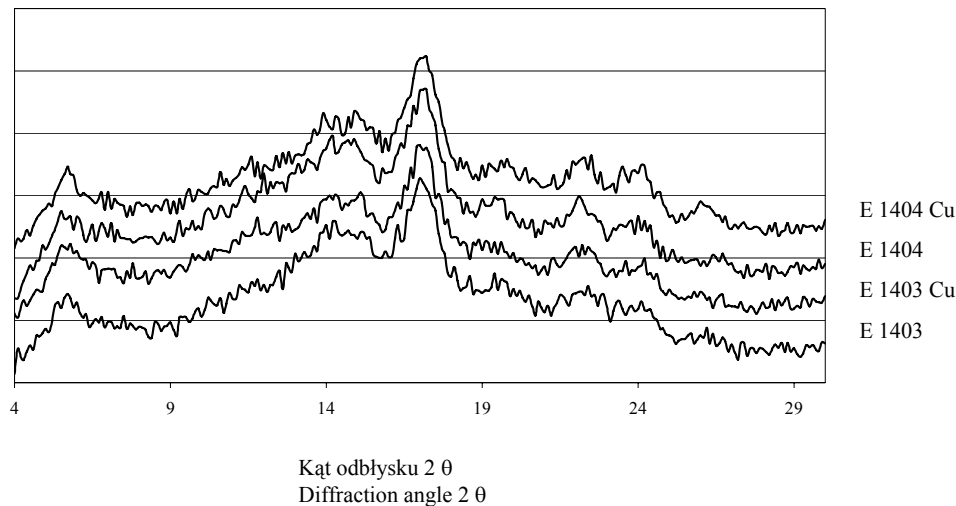
Parametry przebiegu kleikowania preparatów skrobiowych oznaczane aparatem Brabendera.  
Parameters of the pasting process of starch preparations determined by a Brabender method.

Skrobia modyfikowana Modified starch	Temperatura kleikowania Temperature of pasting [°C]	Lepkość w pikcie Torque at viscosity peak [BU]	Temperatura w pikcie Temperature at viscosity peak [°C]	Lepkość na początku termostowania Torque at the start of holding period [BU]	Lepkość na końcu termostowania Torque at the end of holding period [BU]	Lepkość końcowa Torque at the end of cooling period [BU]	Spadek lepkości w toku termostowania Breakdown during holding [BU]	Wzrost lepkości w toku chłodzenia Setback during cooling [BU]
E 1403	64	2500	70	800	260	300	540	40
E 1403 Cu	66	1800	73	1150	440	460	710	20
E 1404	64	726	70	323	117	556	206	439
E 1404 Cu	65	1164	72	540	283	1025	257	742
E 1412	67	501	92,5	319	501	1500	0	999
E 1412 Cu	75	465	92,5	242	465	1295	0	828
E 1420	63	288	92,5	247	267	497	21	229
E 1420 Cu	63	420	92	419	267	417	152	150
E 1422	61	237	77	228	222	621	16	398
E 1422 Cu	63	423	92,5	397	420	992	3	574

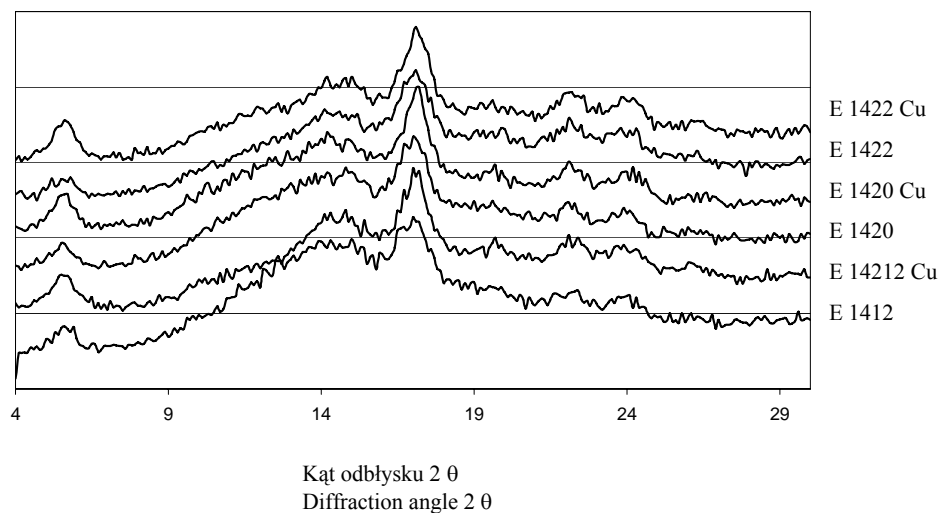
Charakter zmian w przebiegu kleikowania skrobi estryfikowanych prawdopodobnie zależał głównie od funkcyjności zastosowanych odczynników modyfikujących. Zastosowanie do procesu modyfikacji preparatów dwufunkcyjnych (fosforan diskrobiowy - E 1412) powodowało podwyższenie temperatury kleikowania oraz spłaszczenie krzywej zmian lepkości tak, że nie występował w niej pik charakterystyczny dla skrobi naturalnej oraz skrobi utlenionych (tab. 3). Estryfikacja odczynnikiem jednofunkcyjnym (skrobia acetylowana - E 1420) spowodowała nieznaczne zmniejszenie

temperatury kleikowania oraz bardzo niewielkie zmiany przebiegu krzywej lepkości. Skrobia podwójnie modyfikowana – acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422) odznaczała się obniżoną temperaturą kleikowania, prawdopodobnie wywołaną procesem acetylacji oraz spłaszczoną krzywą lepkości, być może związaną z procesem usieciowania tej struktury. Zmiany przebiegu krzywej kleikowania skrobi estryfikowanych, spowodowane procesem wzbogacania ich miedzią, polegały przede wszystkim na wzroście temperatury kleikowania (tab. 3). Był on szczególnie wysoki w przypadku fosforanu diskrobiowego (E 1412), czyli preparatu modyfikowanego tylko poprzez usieciowanie makrocząsteczek skrobiowych. Skrobia ta wskutek dodatku jonów miedziowych wykazywała w całym zakresie pomiarowym niewiele obniżoną lepkość. W przypadku preparatu modyfikowanego w drodze estryfikacji odczynnikiem jednofunkcyjnym (skrobia acetylowana - E 1420) najbardziej widoczną zmianą było pogłębienie spadku lepkości w toku kleikowania (ang. breakdown). Wzbogacony miedzią preparat acetylowanego adypinianu diskrobiowego w całym zakresie pomiarowym wykazywał większą lepkość niż jego wyjściowy odpowiednik. Wszystkie powyższe obserwacje potwierdzają hipotezę, że jony miedziowe oddziałują z makrocząsteczkami skrobiowymi, przy czym charakter tego oddziaływania jest silnie uzależniony od charakteru wprowadzonych grup modyfikujących.

Pomimo, że wzbogacenie wpłynęło do pewnego stopnia na przebieg kleikowania skrobi, to nie wiązało się jednak z istotnymi zmianami struktury krystalicznej (rys. 1 i 2). Modyfikowane chemicznie pochodne skrobi ziemniaczanej, podobnie jak sama skrobia naturalna, mają strukturę krystaliczną typu B, charakterystyczną dla skrobi występującej w bulwach [3, 5]. Natomiast zmiany krystaliczności względnej tych preparatów, związane z obecnością zaadsorbowanych jonów miedziowych, były niezwykle subtelne. W przypadku skrobi utlenionych (rys. 1), po adsorpcji miedzi można było zaobserwować niewielkie zmniejszenie krystaliczności względnej, natomiast skrobie estryfikowane (rys. 2) wzbogacone jonami miedzi wykazywały zwiększoną krystaliczność względną niż ich wyjściowe odpowiedniki. Powyższa obserwacja stanowi potwierdzenie hipotezy o innym mechanizmie adsorpcji jonów miedziowych przez skrobie modyfikowane zawierające polarne lub niepolarne grupy modyfikujące. Polarne grupy karboksylowe (obecne w skrobiach utlenionych) aktywnie uczestniczyły w tworzeniu kompleksów z jonami miedziowymi, a otrzymane produkty odznaczały się zmniejszoną krystalicznością względną w stosunku do ich niewzbogaconych odpowiedników. W przypadku, gdy w skrobi występowały grupy niepolarne np. acetylowe (które utrudniały proces adsorpcji jonów), obecność jonów miedzi powodowała dodatkowe uporządkowanie struktur amorficznych skrobi i zwiększenie krystaliczności względnej w stosunku do niewzbogaconych odpowiedników.



Rys. 1. Widma dyfrakcji rentgenowskiej skrobi modyfikowanych w drodze utlenienia.  
Fig. 1. X-ray diffraction spectra of starches modified by oxidation.

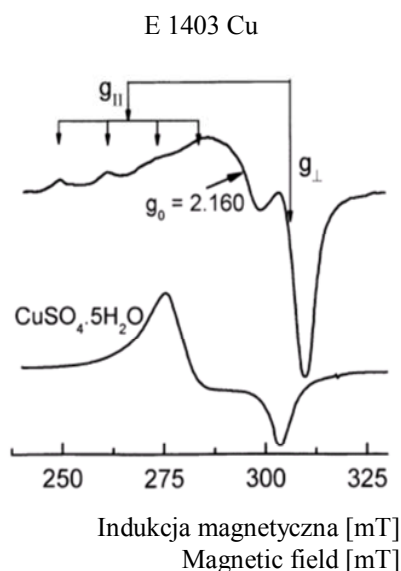


Rys. 2. Widma dyfrakcji rentgenowskiej skrobi modyfikowanych w drodze estyfikacji.  
Fig. 2. X-ray diffraction spectra of starches modified by esterification.

Weryfikację powyższej tezy przeprowadzono w badaniach metodą EPR (Elektro-nowego Rezonansu Paramagnetycznego), wykorzystując paramagnetyczne właściwości jonu miedziowego (rys. 3 i 4). Analiza widm EPR pozwala na określenie bezpośredniego otoczenia jonów paramagnetycznych. Ze względów technologicznych najistotniejsze jest jednak to, że metodą EPR można przeprowadzić ocenę rozproszenia jonów miedziowych

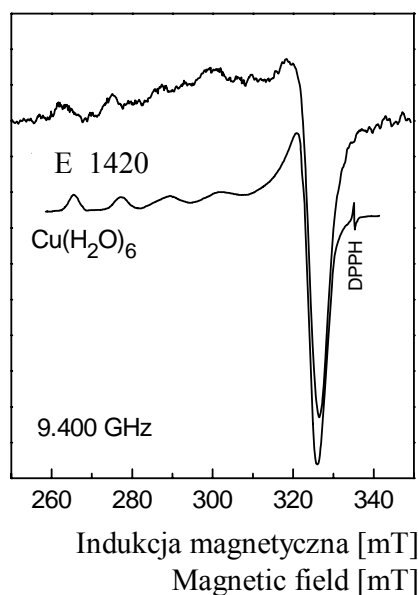


w preparatach poddanych adsorpcji, w tym również stwierdzenie bądź też zaprzeczenie obecności kryształów soli. Zapewnienie równomierności rozproszenia mikroelementu w materiale nośnika jest jednym z najistotniejszych problemów związanych ze wzbogacaniem produktów żywnościowych. Wzbogacany produkt, w którego opakowaniu jednostkowym znajdzie się zbyt duża dawka substancji wzbogacającej może stanowić zagrożenie dla zdrowia. Problem ten pojawił się w latach 80. ubiegłego stulecia, kiedy to we wzbogaczonych margarynach stołowych, wskutek nierównomiernego rozprowadzenia preparatów witaminowych, poszczególne opakowania jednostkowe zawierały różne od deklarowanych ilości witamin [2]. Analiza krzywych przedstawionych na przykładowych widmach EPR skrobi utlenionych i estryfikowanych (rys. 3 i 4) pozwala na jednoznaczne wykluczenie obecności kryształów siarczanu miedziowego zastosowanego w procesie adsorpcji. Prezentowane widma EPR przedstawiają charakterystyczne cztery piki pochodzące od jonu miedziowego, co świadczy o niewystępowaniu klasterów, czyli tym samym soli miedziowych w badanych próbach.



Rys. 3. Widma EPR wzbogaconej skrobi utlenionej E-1403.

Fig. 3. EPR spectra of fortified oxidised starch E-1403.

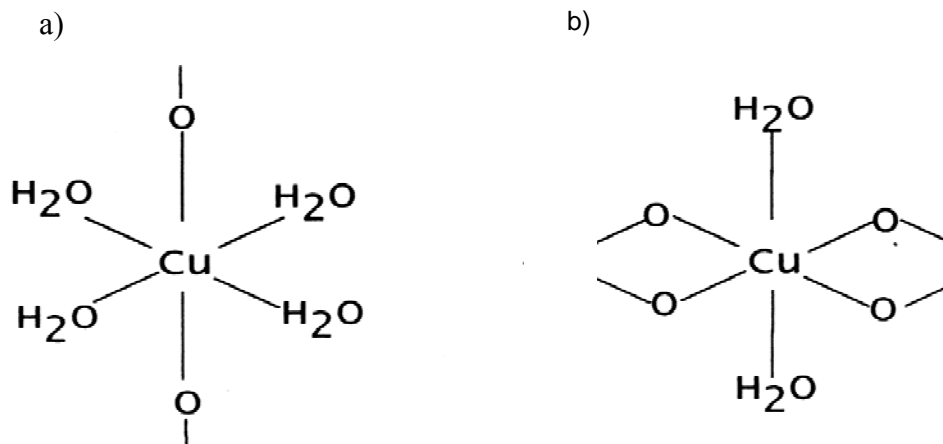


Rys. 4. Widma EPR wzbogaconej skrobi acetylowanej E 1420.

Fig. 4. EPR spectra of fortified acetylated starch E-1420.

Dogłębna analiza widm EPR pozwala na stwierdzenie, że w przypadku skrobi utlenionych zaadsorbowane jony miedzi tworzyły kompleksy oktaedryczne lub tetragonalne z wykorzystaniem atomów tlenu preferencyjnie grup karboksylowych lub hydroksylowych (rys. 5b). W przypadku skrobi estryfikowanych tworzone były kom-

pleksy oktaedryczne utworzone przez dwa atomy tlenu grup hydroksylowych skrobi oraz cztery cząsteczki wody.



Rys. 5. Struktura kompleksów jony Cu(II) - skrobi modyfikowane chemicznie: a) skrobi estryfikowane, b) skrobi utlenione.

Fig. 5. Structure of the Cu(II) ions - chemically modified starches: a) esterified starches; b) oxidized starches.

## Wnioski

- Skrobi modyfikowane efektywnie adsorbują jony miedzi i mogą być stosowane jako nośniki składników mineralnych w procesach wzbogacania żywności, przy czym:
  - hydrofilowy bądź hydrofobowy charakter grup modyfikujących wpływa na proces adsorpcji - obecność polarnych grup karboksylowych (E 1403 i E 1404) poprawia efektywność adsorpcji, natomiast wprowadzenie niepolarnych grup acetylowych (E 1420 i E 1422) zmniejsza jej wydajność;
  - jony miedzi są rozproszone równomiernie w całej próbce i nie występują pozostałości soli użytej do adsorpcji;
  - obecność zaadsorbowanych jonów miedziowych nie wpływa na typ struktury krystalicznej skrobi modyfikowanych;
  - wzbogacanie jonami miedzi nieznacznie zmienia barwę powstałych preparatów oraz modyfikuje w niewielkim stopniu ich właściwości reologiczne.
- Niewielkie zmiany we właściwościach użytkowych pozwalają na rekomendację wszystkich badanych preparatów jako nośników składników mineralnych w żywności.

*Praca była prezentowana podczas VIII Konferencji Naukowej nt. „Żywność XXI wieku – Żywność a choroby cywilizacyjne”, Kraków, 21–22 czerwca 2007 r.*

### Literatura

- [1] Gaucheron F.: Iron fortification in dairy industry. *Trends Food Sci Tech.*, 2000, **11**, 403-409.
- [2] Jedlińska M., Nadolna J., Kunachowicz H.: Wartość odżywcza krajowych tłuszczów jadalnych. Cz. II Zawartość witamin E i A. *Przem. Spoż* 1988, **4**, 106-108.
- [3] Le Than J., Błaszczak W., Lewandowicz G.: Digestibility vs structure of food grade modified starches. *EJPAU*, 2007, **10** (3), 10. Available Online: [www.ejpau.media.pl/volume10/issue3/art-10.html](http://www.ejpau.media.pl/volume10/issue3/art-10.html)
- [4] Lewandowicz G., Wronkowska M., Sadowska J., Soral-Śmietana M., Błaszczak W., Walkowski A.: Influence of potato starch oxidation on texture and rheological behaviour of some sweet desserts. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2003, **12/53**, 31-36.
- [5] Nara Sh., Mori A., Komiya T.: Study on relative crystallinity of moist potato starch. *Starch/Starke*, 1978, **30**, (4), 111-114.
- [6] PN-84/A-74706. Przetwory skrobiowe. Metody badań krochmali.
- [7] PN-93/A-74710. Przetwory ziemniaczane. Skrobia ziemniaczana.
- [8] Prochaska K., Kędziora P., Le Thanh J., Lewandowicz G.: Surface activity of commercial food grade modified starches. *Colloid Surf. B. Biointerfaces*, 2007, **60**, 187-194.
- [9] Sadowska J., Wronkowska M., Lewandowicz G., Soral-Śmietana M.: Rheological characteristics of oxidised potato starch. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2006, **15/56** (3), 311-318.
- [10] Śmigielska H., Lewandowicz G., Goslar J., Hoffmann S.K.: Binding of the trace elements: Cu(II) and Fe(III) to the native and modified nutritive potato starches studied by Electron Paramagnetic Resonance. *Acta Phys Pol A*, 2005, **108** (2), 303-331.
- [11] Śmigielska H., Cierpiszewski R., Lewandowicz G.: The effect of the fortification technology of the functional properties and structure of oxidised starches. 15.th Symposium IGWT, Global Safety of Commodity and Enviroment. Quality of Life, Kyiv, Ukraine, Proc. 2006, **Vol I**, 1217-1221.
- [12] Walkowski A., Lewandowicz G.: Skrobie modyfikowane - właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przem. Spoż*, 2004, **58** (5), 49-51.
- [13] Walkowski A., Mączyński M., Lewandowicz G.: Tendencies in a Development of Food Starch Products Market in Poland. In: Yuryev V.P., Tomasik P., Ruck H. (ed.): *Starch: From Starch Containing Sources to Isolation of Starches and Their Applications*. Nova Science Publishers, Inc. 2004, 29-38.

### FUNCTIONAL PROPERTIES OF THE MODIFIED STARCHES FORTIFIED BY COPPER IONS

#### S u m m a r y

The objective of the paper was to estimate the usefulness of the most common, commercial starches modified as carriers of mineral components.

Diverse food starches modified were investigated, differing in both the applied method of their modification and their substitution degree. The adsorption process of copper ions was carried out from the salt solution in the starch slurry below the pasting temperature. The following was determined: content of copper in starch samples investigated - using an AAS method; the course of the pasting process - using a Brabender method); changes in the colour - by measuring the colour using the systems of CIE, Yxy, and

$L^*a^*b^*$ . The crystal structure was analyzed by an X-ray diffractometry method, and the mechanism of binding the CuII ions was determined using an EPR method.

It was found that all the starches investigated effectively adsorbed copper ions, and could be applied as carriers of minerals in the food fortification processes, and, in addition, the hydrophilic or hydrophobic character of modifying groups impacted the adsorption process. The presence of polar carboxyl groups increased the effectiveness of adsorption whereas the presence of non-polar acetyl groups decreased its efficiency. The copper ions were evenly distributed within the whole sample and no residues of salt used in the adsorption were found. The presence of adsorbed copper ions did not impact the type of crystal structure of modified starches. When copper ions were used to fortify starches, the colour of the preparations obtained slightly changed, and their rheological properties were modified to a small extent. Minor changes in the usable properties permit to recommend all the preparations investigated as carriers of mineral components in foodstuffs.

**Key words:** starch: modified, oxidized, acetylated, crosslinked; copper, fortification ☒