

SŁAWOMIR PIETRZYK, TERESA FORTUNA, OLGA WOJTANOWSKA

## WPLYW STOPNIA UTLENIENIA SKROBI ZIEMNIACZANEJ NA JEJ ACETYLACJĘ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

### Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu poziomu utleniania skrobi ziemniaczanej na jej acetylację oraz porównanie właściwości fizykochemicznych i reologicznych uzyskanych modyfikatów. Skrobię poddano procesowi utleniania chloranem(I) sodu w ilości 10 i 20 g Cl/kg skrobi, a następnie acetylacji przy użyciu bezwodnika kwasu octowego. Skrobie modyfikowane przebadano pod względem efektywności przeprowadzonych procesów. W celu określenia właściwości fizykochemicznych uzyskanych skrobi oznaczono: wodochłonność, rozpuszczalność w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C oraz podatność na retrogradację 2 % kleików skrobiowych. Ponadto wyznaczono termodynamiczną charakterystykę kleikowania z wykorzystaniem DSC. Badania reologiczne obejmowały charakterystykę kleikowania skrobi przy użyciu RVA oraz lepkość graniczną. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono wpływ poziomu utleniania skrobi na efektywność jej acetylacji. Proces acetylacji we wszystkich skrobiach spowodował obniżenie wartości parametrów termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczonych za pomocą DSC oraz podatności na retrogradację. Ponadto zastosowane modyfikacje wpłynęły na zmiany analizowanych właściwości fizykochemicznych i reologicznych.

**Słowa kluczowe:** skrobia utleniona, acetylacja, właściwości fizykochemiczne

### Wprowadzenie

Skrobia jest naturalnym i odnawialnym surowcem przetwórczym wykorzystywanym w wielu gałęziach przemysłu. Jednak właściwości fizykochemiczne i reologiczne skrobi naturalnych ograniczają ich wykorzystanie, uniemożliwiając otrzymanie produktów gotowych o pożądanych właściwościach fizykochemicznych. Z tego względu skrobię naturalną poddaje się procesom modyfikacji [22, 23]. Modyfikacje chemiczne umożliwiają otrzymywanie skrobi o zamierzonych właściwościach fizykochemicznych. Podatność na modyfikację chemiczną skrobi wynika z jej budowy – ma ona wolne grupy hydroksylowe, które mogą ulegać np. reakcjom utlenienia lub estryfikacji.

---

*Dr inż. S. Pietrzyk, prof. dr hab. T. Fortuna, mgr inż. O. Wojtanowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków*

W trakcie reakcji utlenienia skrobi grupy hydroksylowe ulegają utlenieniu do grup karbonylowych i karboksylowych. Estryfikacja polega natomiast na reakcji skrobi z kwasem, w wyniku czego jej grupy hydroksylowe ulegają podstawieniu resztą kwasu np. octowego, propionowego czy mrówkowego [2].

Obecnie w celu uzyskania skrobi o zamierzonych właściwościach fizykochemicznych i reologicznych stosuje się modyfikacje podwójne (kombinowane) tzn. dwoma sposobami (np. modyfikacja fizyczna i chemiczna) lub z wykorzystaniem dwóch reagentów [14, 27]. Jednym z przykładów modyfikacji podwójnej jest skrobia utleniona acetylowana, która została dopuszczona do stosowania w żywności i oznaczona jako E 1451. Jest to skrobia, która poddana została utlenieniu za pomocą chloranu(I) sodu, a następnie acetylowana za pomocą bezwodnika kwasu octowego [19]. Ze względu na właściwości fizykochemiczne często jest stosowana w przemyśle spożywczym do wyrobów cukierniczych [9].

Na właściwości fizykochemiczne skrobi modyfikowanych wpływ ma wiele różnych czynników, np. pochodzenie botaniczne skrobi, rodzaj użytego reagenta, czas i warunki reakcji. Dodatkowo w metodach kombinowanych na właściwości fizykochemiczne uzyskanych skrobi duży wpływ ma rodzaj wcześniejszej modyfikacji.

Celem pracy było określenie wpływu stopnia utlenienia skrobi na jej acetylację oraz właściwości fizykochemiczne i reologiczne uzyskanych skrobi modyfikowanych.

### **Material i metody badań**

Material do badań stanowiła skrobia ziemniaczana wyprodukowana w zakładach PEPEES S.A. Łomża (Polska), którą poddawano procesowi utleniania na dwóch poziomach, a następnie acetylacji.

Modyfikację chloranem(I) sodu prowadzono wg Forsell i wsp. [1]. Sporządzano 40 % zawiesinę wodną skrobi, do której dodawano stopniowo wodnego roztworu NaClO. Modyfikację wykonywano w temp.  $20 \pm 2$  °C, mieszając zawiesinę skrobi w środowisku alkalicznym (pH = 10,0) przez 50 min. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1 M roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pH = 7,0. Ilość użytego NaClO do utlenienia była równoważna 10 i 20 g Cl/kg skrobi. Skrobie następnie przemywano, suszono w temp. pokojowej 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne (średnica oczek 0,2 mm).

Proces acetylacji prowadzono zgodnie z metodą Mężyńskiego [13]. Do 200 g skrobi dodawano 460 g wody i sporządzano zawiesinę. Następnie do zawiesiny dodawano 15 cm<sup>3</sup> bezwodnego kwasu octowego (z szybkością 1cm<sup>3</sup>/min), cały czas utrzymując pH w zakresie 8 - 9 (przy użyciu 2 % NaOH). Po dodaniu reagenta mieszaninę jeszcze mieszano 15 min. Po tym czasie doprowadzano pH mieszaniny do wartości 5,2 - 5,6 przy użyciu 10 % HCl. Następnie skrobie przemywano, suszono, rozdrabniano i przesiewano podobnie jak po utlenieniu.

Efektywność procesów utleniania i acetylacji sprawdzano poprzez wyznaczenie w skrobiach modyfikowanych zawartości grup karboksylowych [6], karbonylowych [24] i acetylowych [26].

W celu określenia właściwości fizykochemicznych skrobi naturalnej i uzyskanych skrobi modyfikowanych oznaczano:

1. Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C zmodyfikowaną metodą Leacha [17];
2. Termodynamiczną charakterystykę kleikowania skrobi przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC 204F1 (Phoenix Netsch, Niemcy). Mieszaninę skrobi i wody (1 : 3) zamykano hermetycznie w naczynkach aluminiowych i pozostawiano na 24 h w celu nawilżenia. Następnie próbki ogrzewano w kalorymetrze w zakresie temp. 20 - 100 °C z szybkością wzrostu temperatury 10 °C/min. Jako wzorzec odniesienia stosowano puste naczynko kalorymetryczne. Z termogramów kleikowania preparatów skrobiowych oznaczano temperaturę: początku  $T_o$ , piku  $T_p$ , końca piku  $T_k$  oraz entalpię przemiany  $\Delta H$  (J/g);
3. Lepkość graniczną w temp. 25 °C skrobi rozpuszczonej w 0,5M KOH. Czas swobodnego opadania roztworu skrobi o stężeniach od 0,0006 do 0,02 g/cm<sup>3</sup> mierzono przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelode ( $k = 0,009631$ ) z automatycznym systemem pomiaru czasu ViscoClock (Schott Instruments, Niemcy). Na podstawie zależności  $\eta_{sp}/c$  względem  $c$  wyznaczano lepkość graniczną z równania Hugginsa:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

gdzie:  $\eta_{sp}$  – lepkość właściwa,  $c$  – stężenie [g/cm<sup>3</sup>],  $[\eta]$  – lepkość graniczna [cm<sup>3</sup>/g],  $k'$  – stała Hugginsa.

4. Charakterystykę kleikowania 10 % (m/m) zawiesin skrobiowych przy użyciu Rapid Visco Analyser (Perten Instruments, Warriewood, Australia). Próbki (cały czas mieszane z szybkością 160 rpm) ogrzewano w temp. od 50 do 95 °C w ciągu 5,5 min, przetrzymywano w temp. 95 °C przez 5 min, chłodzono do temp. 50 °C w ciągu 5 min i na koniec przetrzymywano w temp. 50 °C przez 5 min. Z wiskogramów odczytywano: temperaturę kleikowania ( $T_p$ ), lepkość maksymalną w czasie ogrzewania (PV), lepkość w temp. 95 °C (HPV), lepkość końcową w temp. 50 °C (FV), spadek lepkości przy ogrzewaniu, wartość: PV–HPV (BD), wzrost lepkości w trakcie chłodzenia, wartość: FV-HPV (SB);
5. Podatność na retrogradację 2 % kleików skrobiowych w ciągu 14 dni metodą turbidymetryczną [7].

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. W celu określenia istotności różnic między wartościami średnimi badanych parametrów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukey'a na poziomie istotności  $p = 0,05$ . Obliczenia wykonywano w programie Excel.

## Wyniki i dyskusja

Zawartość grup karboksylowych i karbonylowych w skrobiach utlenionych wzrastała wraz z ilością dodanego chloranu(I) sodu (tab. 1). Zawartość grup acetylowych natomiast była uzależniona od stopnia utlenienia skrobi i była najmniejsza w skrobi nieutlenionej, a największa w skrobi utlenionej na II poziomie. Wzrastająca podatność na proces acetylacji wraz ze stopniem utlenienia skrobi spowodowana była prawdopodobnie lepszym dostępem reagenta do wnętrza ziarna skrobiowego, którego struktura wewnętrzna została osłabiona wcześniejszym procesem utlenienia. W uzyskanych skrobiach utlenionych zawartość grup karboksylowych wynosiła od 0,036 do 0,052 % natomiast acetylowych od 0,816 do 1,766 %. Rozporządzenie Ministra Zdrowia [18] określa w przypadku takich skrobi dopuszczalną zawartość grup karboksylowych na poziomie 1,3 %, a acetylowych 2,5 %. Skrobie te więc spełniały wymagania dopuszczenia do stosowania w przemyśle spożywczym w Polsce.

Tabela 1

Zawartość grup karboksylowych, karbonylowych, acetylowych w skrobi ziemniaczanej po procesach modyfikacji.

Content of carboxyl, carbonyl, acetyl groups in potato starch after modification processes.

Skrobia Starch	Grupy karboksylowe Carboxyl groups [%]	Grupy karbonylowe Carbonyl groups [%]	Grupy acetylowe Acetyl groups [%]
Acetylowana Acetylated	nd	nd	0,816 ± 0,017
Utleniona I Oxidised I	0,036 ± 0,005	0,028 ± 0,007	nd
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	nd	nd	1,572 ± 0,038
Utleniona II Oxidised II	0,052 ± 0,005	0,056 ± 0,010	nd
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	nd	nd	1,766 ± 0,030

Objaśnienia: / Explanatory notes:

Wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

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

nd – nie oznaczano / not determined

W tab. 2. przedstawiono zdolność wiązania wody i rozpuszczalność skrobi w wodzie w temp.: 50, 60 i 70 °C. Zarówno w temp. 50 °C, jak i 60 °C acetylacja spowodowała wzrost zdolności wiązania wody skrobi naturalnej, jak i utlenionej na II poziomie. W skrobi utlenionej na I poziomie stwierdzono również wzrost tego parametru, ale był on statystycznie nieistotny ( $p = 0,05$ ). Sam proces utlenienia spowodował natomiast, że uzyskane skrobie były całkowicie rozpuszczalne w temp. 70 °C i niemożliwe było oznaczenie zdolności wiązania wody w tej temperaturze. Na zdolność wiązania wody w skrobi główny wpływ ma amylopektyna [21]. Wprowadzenie nowych podstawników do ziarna skrobiowego w postaci grup karboksylowych oraz acetylowych prawdopodobnie osłabiło jej wewnętrzną strukturę i spowodowało lepsze wnikanie wody do jej wnętrza. Lee i Yoo [10] stwierdzili dodatnią korelację pomiędzy wzrastającą ilością grup acetylowych w skrobi ze słodkich ziemniaków a wzrostem jej rozpuszczalności w wodzie. Łatwiejsze wnikanie wody do rejonów amorficznych spowodowane obecnością w skrobi grup acetylowych wpłynęło na destabilizację jej rejonów

Tabela 2

Zdolność wiązania wody i rozpuszczalność w wodzie skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.

Water binding capacity and water solubility of potato starch before and after modification processes.

Skrobia Starch	Zdolność wiązania wody Water binding capacity [g/g s.m.]			Rozpuszczalność Solubility in water [%]		
	50 °C	60 °C	70 °C	50 °C	60 °C	70 °C
Naturalna Native	1,16 ± 0,06	1,08 ± 0,02	25,54 ± 0,10	0,93 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,99 ± 0,11	15,76 ± 0,28
Acetylowana Acetylated	1,46 ± 0,01	2,22 ± 0,04 <sup>a</sup>	35,32 ± 0,02	0,63 ± 0,06 <sup>a</sup>	5,71 ± 0,12	23,73 ± 0,30
Utleniona I Oxidised I	1,27 ± 0,03 <sup>a</sup>	2,49 ± 0,06 <sup>a,b</sup>	x	2,49 ± 0,20	3,62 ± 0,12	100
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	1,37 ± 0,07 <sup>a</sup>	2,69 ± 0,15 <sup>b</sup>	x	10,48 ± 0,38	13,70 ± 0,07	100
Utleniona II Oxidised II	1,98 ± 0,06	2,57 ± 0,05 <sup>b</sup>	x	3,41 ± 0,19	25,15 ± 0,19	100
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	2,37 ± 0,02	3,46 ± 0,22	x	22,05 ± 0,51	36,34 ± 0,44	100

Objaśnienia: / Explanatory notes:

x – preparat całkowicie się rozpuścił / preparation was completely dissolved.

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

krystalicznych i w konsekwencji obniżenie temperatury kleikowania  $T_o$  i entalpii kleikowania  $\Delta H$  (tab. 3).

Rozpuszczalność skrobi w wodzie w temp. 50 °C po procesie acetylacji zwiększała się jedynie w skrobiach wcześniej utlenionych. W skrobi utlenionej na poziomie II proces acetylacji spowodował większy wzrost jej rozpuszczalności (ponad 7-krotnie) niż w skrobi utlenionej na poziomie I (ok. 5-krotnie). W temp. 60 °C proces acetylacji spowodował natomiast wzrost rozpuszczalności we wszystkich skrobiach zarówno przed, jak i po procesie utlenienia. Rozpuszczalność skrobi w wodzie związana jest głównie z amylozą. Podczas procesów modyfikacji (w tym utlenienia i acetylacji) następuje depolimeryzacja amylozy zwiększająca rozpuszczalność skrobi w wodzie [8]. Mbougoung i wsp. [12] stwierdzili, że rozpuszczalność skrobi w wodzie zwiększała się wraz ze wzrostem stopnia jej acetylacji.

Tabela 3

Termodynamiczna charakterystyka kleikowania skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.  
Thermodynamic characteristics of potato starch gelatinization before and after modification processes.

Skrobia Starch	$T_o$ [°C]	$T_p$ [°C]	$T_k$ [°C]	$\Delta H$ [J/g s.s.]
Naturalna / Native	61,2 ± 0,1 <sup>a</sup>	65,8 ± 0,1	72,0 ± 0,3 <sup>a</sup>	18,56 ± 0,12 <sup>a</sup>
Acetylowana / Acetylated	58,8 ± 0,2	63,8 ± 0,2	69,9 ± 0,2 <sup>b</sup>	18,15 ± 0,19
Utleniona I / Oxidised I	61,0 ± 0,2 <sup>a</sup>	65,0 ± 0,1	71,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	18,82 ± 0,21 <sup>a</sup>
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	59,5 ± 0,1	64,2 ± 0,2 <sup>a</sup>	69,9 ± 0,2 <sup>b</sup>	17,73 ± 0,21 <sup>b</sup>
Utleniona II / Oxidised II	60,1 ± 0,1	64,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	70,4 ± 0,2	18,63 ± 0,09 <sup>a</sup>
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	57,3 ± 0,1	62,4 ± 0,1	68,4 ± 0,1	17,62 ± 0,11 <sup>b</sup>

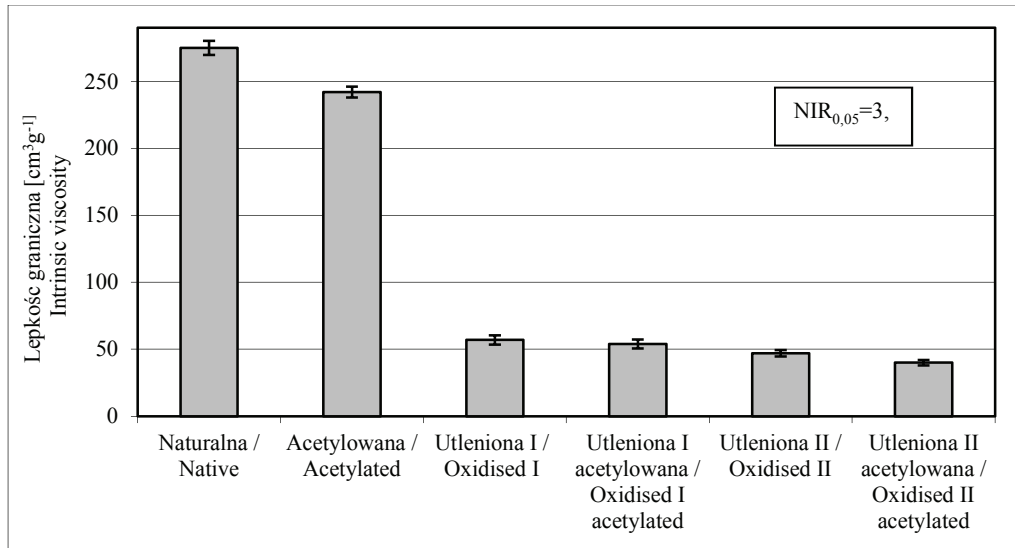
Objaśnienia: / Explanatory notes:

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

Wyniki termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczone za pomocą DSC przedstawiono w tab. 3. Zastosowany proces acetylacji skrobi naturalnej i utlenionych obniżył wszystkie wyznaczone parametry charakterystyki kleikowania ( $T_o$ ,  $T_p$ ,  $T_k$ ,  $\Delta H$ ). Obniżenie temp. początku piku przemiany ( $T_o$ ) oraz entalpii przemiany ( $\Delta H$ ) związane było prawdopodobnie z obecnością w strukturze skrobi grup acetylowych, które ułatwiały wnikanie wody do jej wnętrza. Woolton i Bamunuarachchi [25] uważają, że każdy nowy podstawnik wprowadzony do skrobi osłabia jej strukturę wewnętrzną, obniżając entalpię kleikowania. Garg i Jana [3] stwierdzili, że wprowadzenie do

ziarna skrobi grup acetylowych niszczy strukturę krystaliczną skrobi. Według Liu i wsp. [11] natomiast wprowadzenie grup acetylowych powoduje osłabienie oddziaływań pomiędzy łańcuchami skrobiowymi, tym samym obniżając energię potrzebną do jej hydratacji.

Wartości lepkości granicznej skrobi naturalnej i modyfikowanych przedstawiono na rys. 1. Proces acetylacji wpłynął na obniżenie lepkości granicznej w przypadku skrobi naturalnej z  $275 \text{ cm}^3/\text{g}$  do wartości  $242 \text{ cm}^3/\text{g}$  oraz w przypadku skrobi utlenionej na poziomie II z  $47 \text{ cm}^3/\text{g}$  do  $40 \text{ cm}^3/\text{g}$ . W pozostałych skrobiach proces acetylacji wpłynął w sposób statystycznie nieistotny ( $p = 0,05$ ) na zmniejszenie lepkości granicznej. Wartości lepkości granicznej są ściśle skorelowane z masą cząsteczkową biopolimeru i pozwalają na ocenę wpływu procesów modyfikujących na degradację polimerów skrobiowych. Lepkość cząsteczek biopolimeru, które są rozproszone w stopniu uniemożliwiającym wzajemne oddziaływania, wpływa na lepkość rozpuszczalnika. Wpływ ten jest tym większy, im większa jest liczba makrocząsteczek w roztworze i im większa jest masa cząsteczkowa. Tak więc zmniejszenie lepkości granicznej preparatów skrobi modyfikowanych związany był z częściową depolimeryzacją polimerów skrobiowych w zastosowanych warunkach modyfikacji i związanym z tym zmniejszeniem masy cząsteczkowej. Zależność lepkości granicznej od stopnia utlenienia skrobi stwierdzono we wcześniejszej pracy [16].



Rys. 1. Lepkość graniczna skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.

Fig. 1. Intrinsic viscosity of potato starch before and after modification processes.

Tabela 4

Parametry procesu kleikowania 10 % zawiesin skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji.  
Properties of gelatinization process of 10% suspensions of potato starch before and after modification processes.

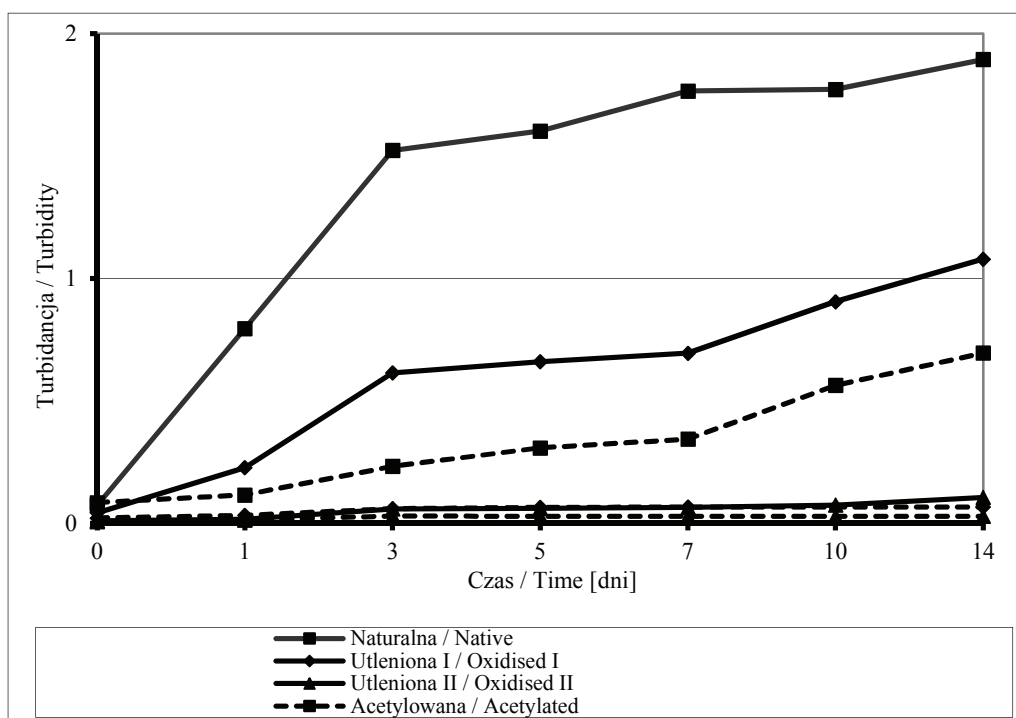
Skrobia Starch	Parametry Parameters					
	T <sub>p</sub> [°C]	PV [mPa·s]	HPV [mPa·s]	FV [mPa·s]	B <sub>D</sub> [mPa·s]	SB [mPa·s]
Naturalna Native	64,7 ± 0,2 <sup>a</sup>	7995 ± 75	1591 ± 25	3484 ± 21	6409 ± 29	1894 ± 27
Acetylowana Acetylated	63,0 ± 0,1	6113 ± 22	1192 ± 5	1840 ± 2	4921 ± 18	648 ± 6
Utleniona I Oxidised I	64,7 ± 0,1 <sup>a</sup>	3972 ± 17	150 ± 2	411 ± 7	3792 ± 17	232 ± 8
Utleniona I i acetylowana Oxidised I acetylated	64,1 ± 0,1	1380 ± 14	15 ± 1 <sup>a</sup>	32 ± 2 <sup>a</sup>	1374 ± 2	17 ± 1 <sup>a</sup>
Utleniona II Oxidised II	63,6 ± 0,1	3160 ± 10	84 ± 1	127 ± 1	3076 ± 10	43 ± 1
Utleniona II i acetylowana Oxidised II and acetylated	60,8 ± 0,2	1807 ± 37	31 ± 1 <sup>a</sup>	46 ± 1 <sup>a</sup>	1776 ± 37	15 ± 1 <sup>a</sup>

Objaśnienia jak pod tab. 3. / Explanatory notes as in Tab. 3.

Zmiany parametrów charakterystyki kleikowania skrobi naturalnej i uzyskanych skrobi modyfikowanych przedstawiono w tab. 4. Sam proces utlenienia spowodował obniżenie wszystkich wyznaczanych parametrów lepkości natomiast temperatura kleikowania (T<sub>p</sub>) tylko w skrobi utlenionej na poziomie II. Proces acetylacji spowodował obniżenie temperatury kleikowania (T<sub>p</sub>) wszystkich badanych skrobi i było ono największe w skrobi utlenionej na poziomie II (o ponad 2 °C). Zastosowane procesy acetylacji wpłynęły również na lepkość maksymalną skrobi (PV), która była uzależniona od stopnia jej utlenienia. Acetylacja skrobi utlenionej na poziomie II wpłynęła na zmniejszenie jej lepkości maksymalnej w mniejszym stopniu niż skrobi utlenionej na poziomie I. Dzięki temu skrobia ta miała większą lepkość maksymalną niż skrobia utleniona na poziomie I. W trakcie przetrzymywania kleików w temp. 95 °C, chłodzenia i przetrzymywania w temp. 50 °C lepkość wszystkich skrobi acetylowanych była mniejsza niż przed procesem acetylacji. Ponadto w tych temperaturach różnice pomiędzy wartościami lepkości skrobi utlenionych na I i II poziomie i acetylowanych były statystycznie istotne (p = 0,05). Procesy acetylacji skrobi naturalnej i utlenionych wpłynęły na podwyższenie stabilności termicznej w czasie ogrzewania i przetrzymywania w wysokiej temperaturze ich kleików, o czym świadczą wyższe wartości B – breakdown i SB – setback. Obniżenie temperatury kleikowania po procesach acetylacji spowodowane było wprowadzeniem nowych podstawników do struktury ziarna



skrobiowego, które spowodowały zmniejszenie sił oddziaływania w rejonach amorficznych i osłabiły wiązania wodorowe w niej występujące [4]. Obniżenie temperatury kleikowania skrobi naturalnej po procesach acetylacji zaobserwowali również Sodhi i Singh [20]. Obniżenie lepkości w całym zakresie kleikowania po procesach acetylacji prawdopodobnie spowodowane było depolimeryzacją wiązań glikozydowych, co wpłynęło na skrócenie łańcuchów amylozowych. Nur i Purwiyatno [14], w badaniach charakterystyki kleikowania, również stwierdzili, że proces acetylacji skrobi kukurydzianej utlenionej spowodował zmniejszenie lepkości i wzrost jej stabilności termicznej. Ponadto Gunaratne i Corke [5] wykazali zmniejszenie wszystkich parametrów kleikowania skrobi po hydrolizie kwasowej poddanej następnie procesowi acetylacji.



Rys. 2. Podatność na retrogradację 2 % kleików skrobi ziemniaczanej przed i po procesach modyfikacji, determinowaną czasem ich przechowywania.

Fig. 2. Vulnerability of 2 % pastes of potato starch to retrogradation before and after modification processes depending on time of storing them.

Na rys. 2. przedstawiono podatność na retrogradację 2 % kleików skrobi naturalnej i modyfikowanych w trakcie przechowywania. Po modyfikacji kleiki skrobi utlenionej na I stopniu i kleiki skrobi naturalnej acetylowanej miały podobną podatność na retrogradację, jak kleiki skrobi naturalnej, tylko niższe wartości, tzn. retrogradowały

systematycznie wraz z wydłużaniem czasu przechowywania. Acetylacja skrobi utlenionych spowodowała natomiast, że retrogradacja kleików z nich wytworzonych była bardzo niska i utrzymywała się praktycznie na stałym poziomie w całym okresie przechowywania. Zmniejszenie klarowności kleików skrobiowych jest związane ze wzrostem jej krystaliczności spowodowanej łączeniem się łańcuchów amylozowych w trakcie retrogradacji. Obecność podstawników acetylowych przeciwdziała łączeniu się łańcuchów amylozowych, tym samym wpływając na wysoką klarowność kleików skrobi acetylowanych [11]. W pracy wcześniejszej [15] stwierdzono również wpływ grup karboksylowych i karbonylowych na klarowność kleików skrobi utlenionych w trakcie przechowywania.

### Wnioski

1. Stopień utlenienia skrobi ziemniaczanej miał wpływ na proces późniejszej acetylacji. Skrobia utleniona w większym stopniu była bardziej podatna na acetylację.
2. Proces acetylacji we wszystkich skrobiach wpłynął na obniżenie wartości parametrów termodynamicznej charakterystyki kleikowania wyznaczonych za pomocą DSC oraz podatności na retrogradację kleików skrobiowych przetrzymywanych 14 dni.
3. Acetylacja wszystkich skrobi spowodowała zmiany pod względem zdolności wiązania wody, rozpuszczalności w wodzie, lepkości granicznej oraz w charakterystyce kleikowania wyznaczonej za pomocą RVA. Zmiany te były uzależnione od stopnia utlenienia skrobi.

### Literatura

- [1] Forssell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, **47**, 371-377.
- [2] Fortuna T., Rożnowski J.: Skrobie modyfikowane chemicznie, ich właściwości i zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2002, **2 (31)**, 16-29.
- [3] Garg S., Jana A.K.: Characterization and evaluation of acetylated starch with different acyl groups and degrees of substitution. *Carbohydr. Polym.*, 2011, **83**, 1623-1630.
- [4] Gonzalez Z., Perez E.: Effect of acetylation on some properties of rice starch. *Starch/Stärke*, 2002, **54**, 148-154.
- [5] Gunaratne A., Corke H.: Influence of prior acid treatment on acetylation of wheat, potato and maize starches. *Food Chem.*, 2007, **105**, 917-925.
- [6] ISO 11214:1996. Modified Starch. Determination of Carboxyl Group Content of Oxidized Starch.
- [7] Jacobson M.R., Obanui M., Becuiler J.M.: Retrogradation of starch from different botanic sources. *Cereal Chem.*, 1997, **74 (5)**, 511-518.
- [8] Lewandowicz G., Mączyński M.: Chemiczna modyfikacja skrobi. Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej. *Chemik*, 1990, **1**, 9-14.
- [9] Leszczyński W.: Zastosowanie skrobi modyfikowanych w przemyśle spożywczym cz. II Skrobie chemicznie modyfikowane. *Przem. Piek. Cuk.*, 2006, **6**, 6-8.

- [10] Lee H.-Y., Yoo B.: Dynamic rheological and thermal properties of acetylated sweet potato starch. *Starch/Stärke*, 2009, **61**, 407-413.
- [11] Liu H., Ramsden L., Corke H.: Physical properties and enzymatic digestibility of acetylated *ae*, *wx*, and normal maize starch. *Carbohydr. Polym.*, 1997, **34**, 283-289.
- [12] Mbougoung P.D., Tenin D., Scher J., Tchiégang C.: Influence of acetylation on physicochemical, functional and thermal properties of potato and cassava starches. *J. Food Eng.*, 2012, **108**, 320-326.
- [13] Mężyński L.: Acetylowanie skrobi. *Przem. Chem.*, 1972, **51/5**, 289-290.
- [14] Nur A., Purwiyatno H.: Gelatinization properties of white maize starch from three varieties of corn subject to oxidized and acetylated-oxidized modification. *Int. Food Res. J.*, 2010, **17**, 961-968.
- [15] Pietrzyk S., Fortuna T.: Wpływ rodzaju skrobi i warunków jej utleniania na retrogradację. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2 (43)**, 23-32.
- [16] Pietrzyk S., Juszczak L., Fortuna T., Łabanowska M., Bidzińska E., Błoniarczyk K.: The influence of Cu(II) ions on physicochemical properties of potato starch oxidised by hydrogen peroxide. *Starch/Stärke* 2012, **64**, 272-280.
- [17] Richter M., Augustat S., Schierbaum F.: *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. Leipzig, VEB Fachbuchverlag, 1968, 40 (in Germany).
- [18] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 23 grudnia 2010 r. w sprawie specyfikacji i kryteriów czystości substancji dodatkowych. *Dz. U.* 2010 r. Nr 2, poz. 3.
- [19] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 22 listopada 2010 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych. *Dz. U.* 2010 r. Nr 232, poz 1525.
- [20] Sodhi N.S., Singh N.: Characteristic of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.*, 2005, **70**, 117-127.
- [21] Tester R.F., Morisson W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starches I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. *Cereal Chem.*, 1990, **67**, 551-557.
- [22] Tharanathan R.N.: Starch-value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, **45**, 371-384.
- [23] Walkowski A., Lewandowicz G.: Skrobie modyfikowane właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 49-51.
- [24] Whistler R.L., BeMiller E., Paschall E.F.: *Starch Chemistry and Technology*. Academic Press, New York, 1967, vol 2, pp. 620-625.
- [25] Wootton M., Bamunuarachchi A.: Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. *Starch/Stärke* 1979, **31 (6)**, 201-204.
- [26] Wurzburg O.B.: Acetylation. *Method in Carbohydrate Chemistry*. Eds. R.L. Whistler, R.J. Smith, J.N. BeMiller and M.L. Wolfrom. Academic Press, Inc., New York 1964.
- [27] Zdybel E.: Właściwości preparatów skrobi ziemniaczanej poddanej modyfikacjom chemicznym i prażeniu. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **4 (49)**, 19-31.

#### EFFECT OF OXIDATION LEVEL OF POTATO STARCH ON ITS ACETYLATION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

##### Summary

The objective of the research study was to determine the effect of the oxidation level of potato starch on its acetylation and physicochemical properties. The starch was oxidised by chlorate(I) sodium at two concentrations: 10 and 20 g Cl per 1000 g d.m. of starch, and, next, acetylated using an acetic anhydride. The modified starches were examined as regards the effectiveness of the processes performed. In order to determine the physicochemical properties of the starches produced, the following was measured: water-

binding capacity, solubility in water at a temperature of 50, 60, and 70 °C, and vulnerability of 2 % starch pastes to retrogradation. Moreover, the thermodynamic characteristics of gelatinization was determined using DCS. The rheological analysis comprised the characteristics of gelatinization using RVA and the intrinsic viscosity. Based on the results obtained, it was found that the level of potato starch oxidation had an effect on the acetylation effectiveness thereof. In all the starches, the acetylation process caused the parameter values of thermodynamic characteristics of the gelatinization, determined using DSC, and the vulnerability to retrogradation to decrease. What is more, the modifications applied had an effect on the changes in the physicochemical and rheological properties analyzed.

**Key words:** oxidised starch, acetylation, physicochemical properties ☒