

WPLYW STOPNIA PODSTAWIENIA NA WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE SKROBI UTLENIONYCH I ACETYLOWANYCH

**Zuzanna Małysek¹, Wojciech Białas², Joanna Le Thanh-Blicharz¹,
Grażyna Lewandowicz²**

¹Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
Oddział Koncentratów Spożywczych i Produktów Skrobiowych,
ul. Starołęcka 40, 61-361 Poznań
e-mail: zzien@man.poznan.pl

²Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu,
Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności,
ul. Wojska Polskiego 48, 60-627 Poznań

STRESZCZENIE

Skrobie utlenione i acetylowane są najpowszechniej stosowanymi w technologii żywności skrobiami modyfikowanymi a ich właściwości zależą zarówno od wprowadzonej grupy modyfikującej i stopnia podstawienia. W pracy podjęto próbę zilustrowania zmian właściwości reologicznych skrobi wywołanych tymi modyfikacjami. W tym celu przeprowadzono analizę krzywej kleikowania za pomocą wiskografu Brabendera oraz pomiar lepkości z użyciem reometru RheoStres1 w trybie CS oraz CR. Wykazano, że wprowadzenie grup acetylowych do makrocząsteczki skrobiowej nie powoduje istotnych zmian w przebiegu kleikowania, powoduje jedynie bardzo niewielki spadek temperatury kleikowania. Wprowadzenie grup acetylowych powoduje jednak niewielkie, w stosunku do skrobi naturalnej, obniżenie lepkości kleików oraz tiksotropii, jak również zwiększenie stabilności reologicznej w warunkach stałego naprężenia ścinającego. Modyfikacja za pomocą chloranu sodu powoduje znaczny spadek lepkości, niewielkie obniżenie temperatury kleikowania oraz zmniejszenie stabilności reologicznej w warunkach stałego naprężenia ścinającego. Zakres tych zmian zależy istotnie od stopnia podstawienia.

Słowa kluczowe: skrobia modyfikowana, utlenianie, acetylacja, właściwości reologiczne

THE EFFECT OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF OXIDATED AND ACETYLATED STARCHES

Summary

Oxidised and acetylated starches are the most popular modified starches in food technology. Their properties depend both on the incorporated modifying groups and degree of substitution. This work is an attempt to a comprehensive description of the changes in rheological properties of starch caused by these modifications. For this purpose viscosity curves were analysed using a brabender wiskosimeter and viscosity measurement were done using a RheoStres1 rheometr in CS and CR mode. It was shown that the substitution of starch macromolecules by acetyl groups doesn't cause significant changes in the gelatinization process, but slight decrease in of gelatinization temperature. However, the presence of acetyl groups causes a slight decrease of viscosity of the pastes and their tixotrophy, as well as the increase of the rheological stability under constant shear stress in comparison to native starches. The modification with sodium chlorate I causes a significant decrease in viscosity and minor in gelatinization temperature as well as a decrease of the rheological stability under constant shear stress. The extent of this changes significantly depend on the degree of substitution.

Key words: modified starches, oxidation, acetylation, rheological properties

WSTĘP

Skrobia – materiał zapasowy roślin, jest głównym źródłem energii w pożywieniu człowieka. Jej znaczenie dla technologii żywności dalece jednak wykracza poza tę funkcję. Spełnia ona rolę środka zagęszczającego w sosach i dressingach, żelującego w galaretkach i budyniach lub też jako emulgatora oraz stabilizatora w majonezach i kremach. Funkcję środka pomocniczego, kształtującego właściwości reologiczne bądź teksturę produktów spożywczych, skrobia najczęściej pełni nie w swojej formie natywnej, lecz po procesach modyfikacji chemicznej i/lub fizycznej [Walkowski, Lewandowicz 2004]. Do stosowania w produkcji żywności dopuszczono kilkanaście typów skrobi modyfikowanych otrzymywanych w procesach hydrolizy, utleniania i estryfikacji [JECFA 1997, Rozp. Min

2008]. Najczęściej stosowanymi reakcjami modyfikacji chemicznej są: estryfikacja bezwodnikiem octowym oraz utlenianie chloranem I sodu. Znaczenie reakcji utleniania i acetylacji dalece wykracza poza otrzymywanie skrobi pojedynczo modyfikowanych, tj. skrobi utlenionych E 1404 i acetylowanych E 1420. Służą one do otrzymywania całego szeregu skrobi podwójnie modyfikowanych: acetylowanego fosforanu diskrobiowego E 1414, acetylowanego adypinianu diskrobiowego E 1422 oraz utlenionej skrobi acetylowanej E 1451 [Lewandowicz, Mączyński 1990, Singh i in. 2007, Wurzburg 1986]. Gamę różnorodności skrobi modyfikowanych dodatkowo poszerza ich zróżnicowanie ze względu na stopień podstawienia (**DS** – **D**egree of **S**ubstitution). Parametr ten określa ilość wprowadzonych do struktury makrocząsteczki skrobiowej grup modyfikujących przypadających na jeden pierścień anhydroglukozy. Może on maksymalnie wynosić 3, jednak w przypadku handlowych skrobi modyfikowanych z reguły nie przekracza 0,2 [Lewandowicz, Mączyński 1990, Singh i in. 2007]. Stopień podstawienia, obok rodzaju wprowadzonej grupy modyfikującej, jest podstawowym czynnikiem determinującym właściwości funkcjonalne skrobi, jak również istotnym elementem kosztotwórczym procesu produkcyjnego. Zatem niezwykle istotne jest stosowanie minimalnego stopnia podstawienia zapewniającego właściwą funkcjonalność produktu.

Z punktu widzenia funkcjonalności preparatów skrobiowych najważniejsze są właściwości reologiczne, dlatego opracowano szereg metod ich oznaczania. Tradycyjnie do kontroli procesu produkcyjnego, zarówno w krochmalniach jak i w zakładach modyfikujących skrobię, stosowane są wiskografy – aparaty umożliwiające badanie przebiegu kleikowania. Zastosowanie wiskografów nie ogranicza się jednak do kontroli procesu produkcyjnego. Aparaty te pozwalają na badanie różnorodnych zjawisk takich jak np. wpływ modyfikacji skrobi na jej właściwości reologiczne, czy też interakcje pomiędzy różnego typu hydrokolidami [Lin i in. 2009, Sikora i in. 2008, Singh i in. 2007, Tukomane, Varavinit 2008]. Bardziej pogłębiona ocena właściwości reologicznych skrobi wymaga zastosowania reometrów. Za szczególnie użyteczne należy uznać metody oscylacyjne pozwalające na nieniszczące badanie roztworów hydrokolidów o charakterze żeli [Chun, Yoo 2007, Lee, Yoo 2009, Lin i in. 2009]. Pomimo istnienia szeregu użytecznych metod reologicznych służących ocenie preparatów skrobiowych dotychczas nie opracowano uniwersalnych standardów tych badań pozwalających na wszechstronną i powtarzalną ocenę funkcjonalności skrobi. Procesy modyfikacji skrobi przeprowadza się w celu zmiany funkcjonalności skrobi naturalnych, oceniane najczęściej jako zmiana właściwości reologicznych, przy czym istotny

jest szereg czynników takich jak: zdolność preparatu do zagęszczania, jego temperatura kleikowania, jak również stabilność w warunkach przetwórstwa i przechowywania.

W pracy podjęto próbę scharakteryzowania wpływu podstawienia na właściwości reologiczne skrobi modyfikowanych w procesach utleniania bądź acetylacji. W tym celu otrzymane preparaty poddano analizie reologicznej wg Brabendera oraz wykonano pomiar lepkości za pomocą reometru RheoStres1. Oceniono wpływ grup modyfikujących jak i ich stopni podstawienia na stabilność reologiczną, lepkość oraz przebieg kleikowania.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Materiałem badawczym były handlowe preparaty skrobi utlenionych Skrobia Budyniowa (DS=0,0014), Skrobia Żelująca (DS=0,0036) oraz Lubox (DS=0,018) wyprodukowane przez Wielkopolskie Przedsiębiorstwo Przemysłu Ziemiaczanego w Luboniu oraz laboratoryjnie otrzymane skrobie acetylowane o różnym stopniu podstawienia (DS=0,01; DS=0,02; DS=0,10). Reakcję acetylowania prowadzono w alkalicznej zawieszynie wodnej z zastosowaniem bezwodnika acetylowego jako czynnika modyfikującego przy gęstości mleczka 20-24 Ba oraz przy pH=8,5-9,5. Reakcje zakończono przez zakwaszenie układu przy pomocy 5% HCl do pH=6-7. Otrzymane preparaty przemywano dwukrotnie wodą i suszono do stanu powietrznie suchego w temperaturze pokojowej (zgodnie z procedurą stosowaną do produkcji skrobi spożywczych [Wurzburg 1986]). Stopień podstawienia oznaczano zgodnie z wytycznymi Połączonego Komitetu Ekspertów FAO/WHO [JECFA (1997), Rozp. Min 2008].

Zawiesiny skrobiowe o stężeniu 20% w przypadku preparatu Lubox oraz o stężeniu 5% w przypadku pozostałych skrobi poddawano badaniom przebiegu kleikowania przy pomocy wiskografu Brabendera (Brabender® GmbH & Co. KG, Niemcy) z zastosowaniem następujących parametrów pomiaru:

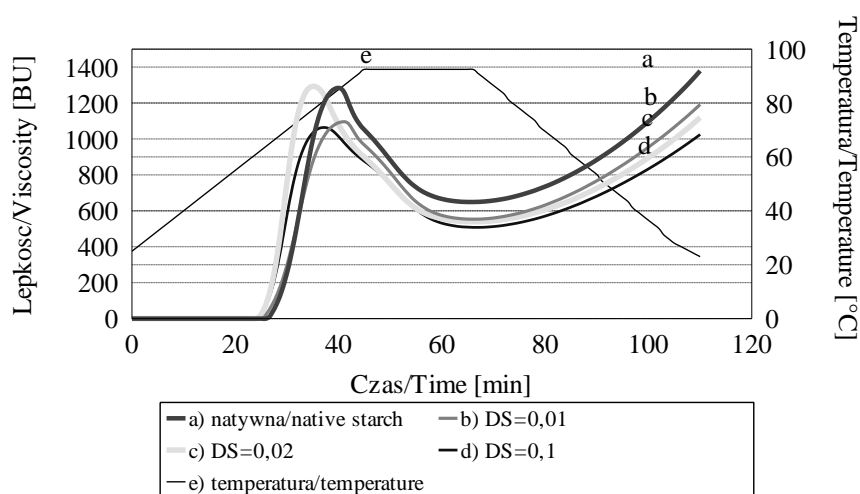
- puszka pomiarowa - 700 Nm,
- szybkość ogrzewania/chłodzenia - 1,5°/min,
- czas termostatowania – 20 minut.

Kleiki skrobiowe do badań reometrycznych sporządzano bezpośrednio przed pomiarami z zastosowaniem zarówno procesu pasteryzacji, jak i sterylizacji. W tym celu zawiesinę skrobiową kleikowano w łaźni wodnej z użyciem mieszadła mechanicznego przez 10 minut – tak przygotowane roztwory oznakowywano jako pasteryzowane. W celu otrzymania roztworów sterylizowanych kleiki pasteryzowane poddawano dodatkowej obróbce w temperaturze 121°C w czasie 15 minut w autoklawie Sturdy Industrial CO., LTD, Taiwan.

Pomiary lepkości prowadzono z użyciem reometru RheoStres1 firmy HAAKE (Niemcy) w temperaturze 25°C. W badaniach zastosowano rotory: Z20 DIN Ti oraz DG43 Ti. Pomiar w trybie CS prowadzono przy naprężeniu ścinającym $\tau = 50$ Pa, w czasie 10 minut. Pomiar w trybie CR prowadzono w zakresie szybkości ścinania $\dot{\gamma}$: 0,01 – 600,00 1/s.

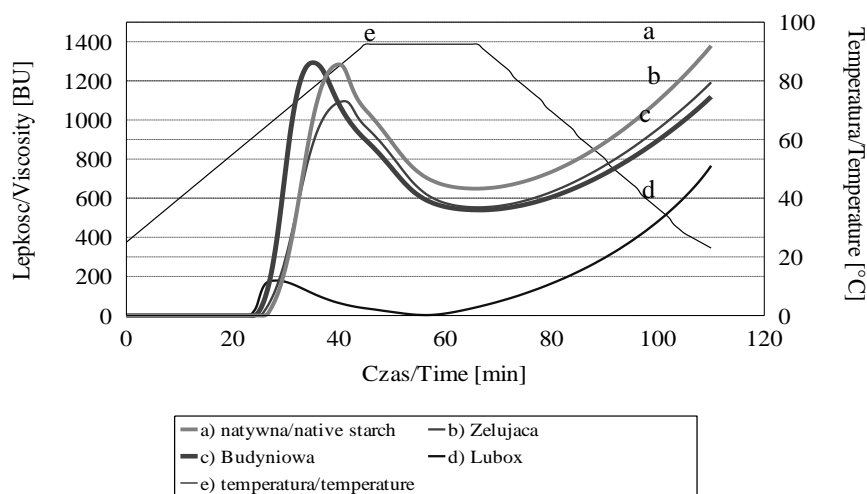
WYNIKI I DYSKUSJA

Przebieg krzywych kleikowania wg Brabendera dla otrzymanych skrobi modyfikowanych przedstawiono na poniższych wykresach (rysunek 1, rysunek 2).



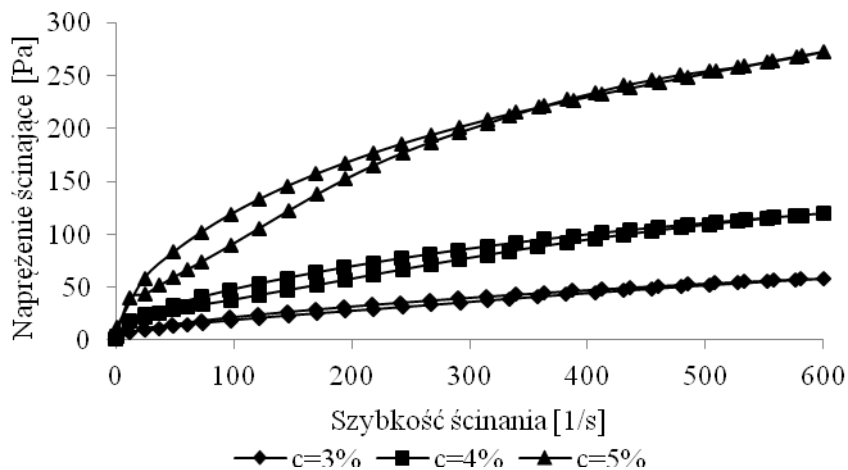
Rysunek 1. Przebieg kleikowania w aparacie Brabendera 5% zawiesin skrobi acetylowanych o różnym stopniu podstawienia.

Brabender viscosity curves for 5% suspensions of acetylated starches of different degrees of substitution.



Rysunek 2. Przebieg kleikowania w aparacie Brabendera zawiesin skrobi utlenionych: naturalna skrobia ziemniaczana c=5%; Skrobia Budyniowa c=5%; Skrobia Żelująca c=5%; Lubox c=20%.

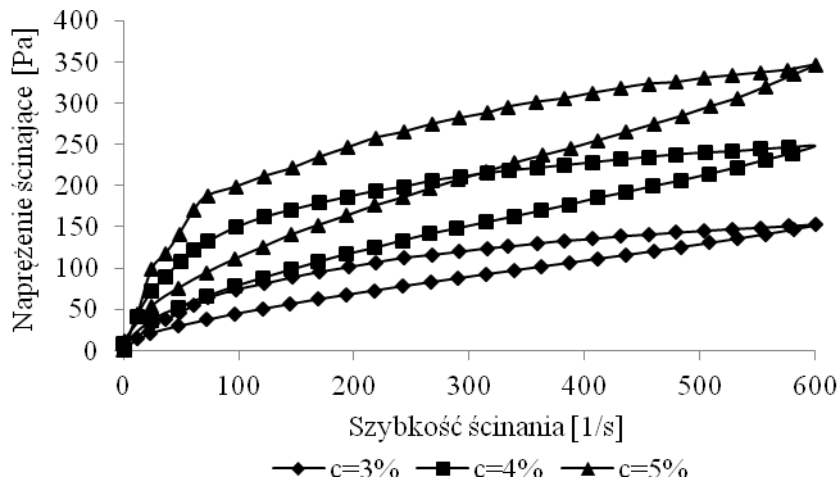
Brabender viscosity curves for 5% suspensions of potato starch; Skrobia Budyniowa; Skrobia Żelująca; and 20% suspension of Lubox.



Rysunek 3. Krzywe płynięcia pasteryzowanych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej o różnym stężeniu.

Flow curves of pasteurised pastes of potato starches with different concentrations .

Jak wynika w danych przytoczonych na rysunkach 1 i 2 typowy dla skrobi ziemniaczanej przebieg kleikowania z gwałtownym wzrostem lepkości w pierwszym etapie kleikowania podczas ogrzewania zawiesiny skrobiowej, gwałtownym spadkiem lepkości w czasie termostatowania i ponowny jej wzrostem w toku chłodzenia, był zbliżony dla wszystkich badanych próbek. Wprowadzenie grup acetylowych do makrocząsteczki skrobiowej nie wywołało również istotnych zmian lepkości końcowej (rysunek 1.). Można jedynie zaobserwować niewielki spadek temperatury kleikowania ze wzrostem stopnia podstawienia grupami acetylowymi. Natomiast w przypadku skrobi utlenionych można zaobserwować istotny spadek lepkości, dodatnio skorelowany ze stopniem podstawienia (rysunek 2.). Zjawisko to wywołane jest tym, że w reakcji z chloranem I sodu oprócz, utleniania grup alkoholowych skrobi, obserwuje się procesy jej hydrolitycznej degradacji [Lewandowicz i in. 2003]. Zjawisko to jest tak silne iż skrobi utlenionej Lubox DS=0,018 nie można było badać w stężeniu 5% ze względu na zbyt niską lepkość tworzonych kleików. Wprowadzenie grup karboksylowych również spowodowało niewielkie obniżenie temperatury kleikowania, jednak różnica w wartości liczbowej wspomnianego parametru była znaczącą dopiero w przypadku pochodnej o najwyższym stopniu podstawienia.

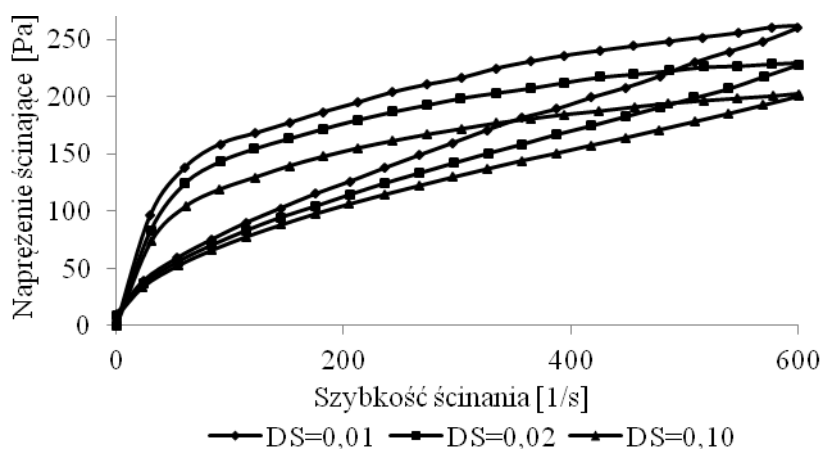


Rysunek 4. Krzywe płynięcia sterylizowanych kleików naturalnej skrobi ziemniaczanej o różnym stężeniu.

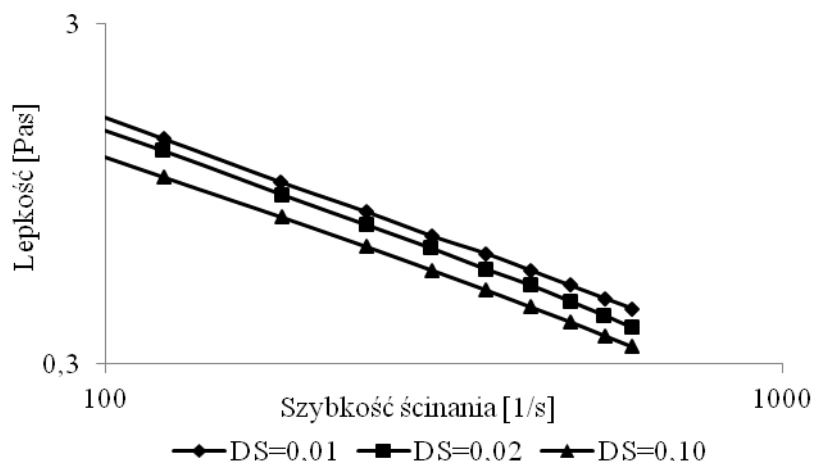
Flow curves for sterilised pastes of potato starches with different concentration .

Utworzone w wyniku kleikowania koloidalne roztwory skrobiowe (zwane popularnie w technologii żywności kleikami) spod względem reologicznym stanowią płyny rozrzedzane ścinaniem, których lepkość silnie zależy nie tylko od stężenia, ale również od sposobu przygotowania roztworu (rysunek 3.). Kleiki skrobi ziemniaczanej przygotowane z wykorzystaniem procesu sterylizacji wykazywały nieco wyższe wartości naprężenia ścinającego przy takich samych wartościach szybkości ścinania niż kleiki poddane wyłącznie procesowi pasteryzacji. W przypadku kleików sterylizowanych zaobserwowano również zjawisko tiksotropii, o czym świadczy charakterystyczny kształt krzywych przedstawionych na rysunku 4.

a)



b)



Rysunek 5. Krzywe płynięcia 5% sterylizowanych kleików skrobi acetylowanych o różnym stopniu podstawienia w układzie: naprężenie ścinające – szybkość ścinania (a) oraz \log_{10} lepkość – szybkość ścinania (b).

Flow curves for 5% sterilised pastes of acetylated starches of different degrees of substitution in the system: shear stress – shear rate (a) and \log_{10} viscosity – shear rate (b).

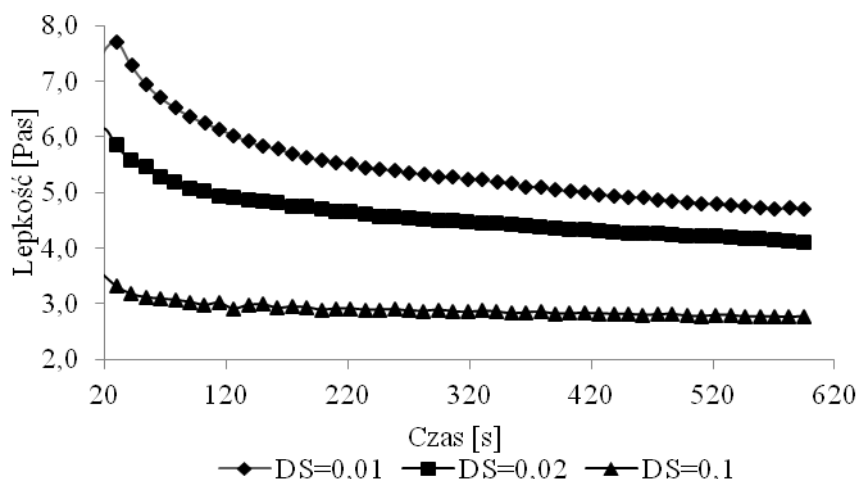
Wprowadzenie grup acetylowanych do makrocząsteczki skrobiowej spowodowało istotne różnice w przebiegu krzywych płynięcia. Zilustrowano to na przykładzie kleików sterylizowanych (rysunek 5.). Zaobserwowano obniżenie lepkości w stosunku do skrobi naturalnej, tym silniejsze im wyższy stopień podstawienia, o czym świadczy spadek wartości współczynnika konsystencji K w modelu Ostwalda de Waele’a jak również niewielkie obniżenie zakresu zjawiska tiksotropii (tabela 1).

Tabela 1. Wartości liczbowe współczynników w modelu Ostwalda de Waele’a oraz tiksotropii wyznaczone dla 5% sterylizowanych kleików skrobi acetylowanych o różnym stopniu podstawienia.

Number values of Ostwalde de Waele model indexes and tixotropy for 5% sterilised pastes of acetylated starches with different degree of substitution.

Stopień podstawienia	K [Pas^n]	n [-]	Tiksotropia [Pa/s]
0,01	46,94	0,268	$2,891 \times 10^4$
0,02	41,55	0,273	$2,775 \times 10^4$
0,1	30,60	0,300	$2,044 \times 10^4$

Fakt, iż proces acetylacji powoduje obniżenie lepkości kleików skrobiowych stanowiłby przesłankę do rezygnacji z stosowania tego typu modyfikacji. Jednakowoż proces ten znalazł szerokie zastosowanie ze względu na to, iż skrobie acetylowane odznaczają się tzw. stabilnością reologiczną, czyli względną stałością cech w warunkach przetwórstwa i przechowywania. Ilustracją tej stabilności reologicznej może być rysunek 6, na którym przedstawiono zmiany lepkości kleików skrobi acetylowanych poddanych działaniu stałego naprężenia ścinającego.

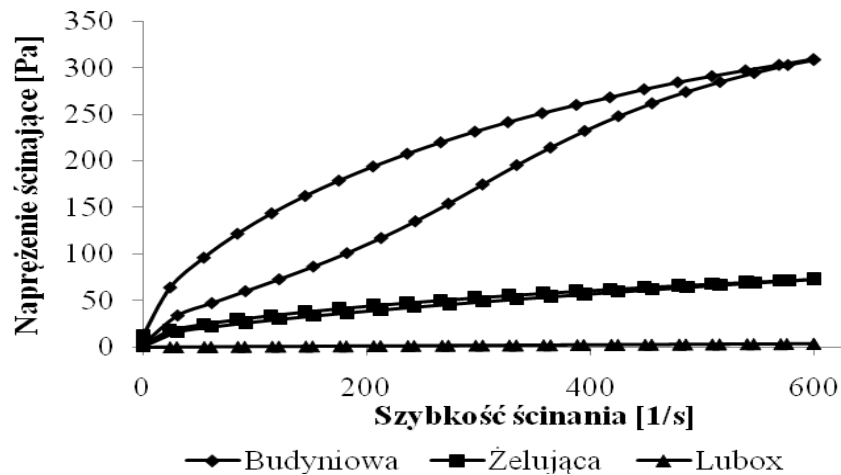


Rysunek 6. Zmiany lepkości sterylizowanych kleików skrobi acetylowanych poddanych działaniu stałego naprężenia ścinającego.

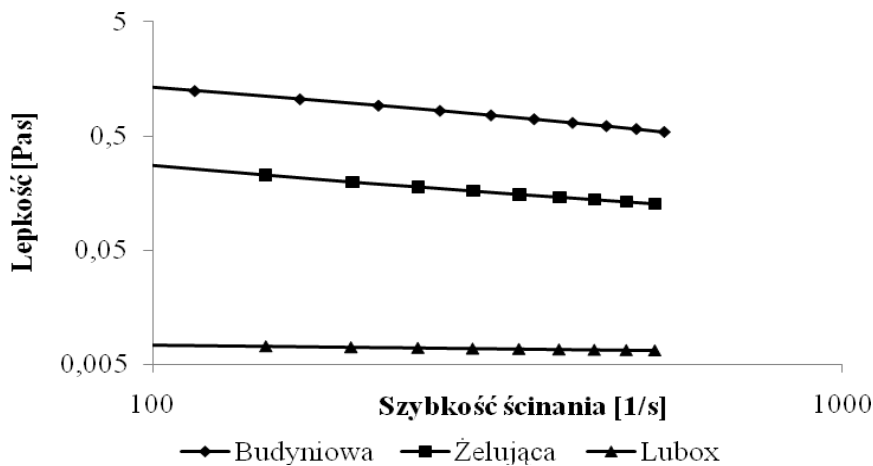
Viscosity-time curves of sterilised pastes of acetylated starches under constant shear stress.

Skrobia acetylowana o najniższym stopniu podstawienia DS=0,01 poddawana działaniu stałego naprężenia ścinającego $\tau = 50$ Pa w czasie 10 minut wykazywała w całym zakresie pomiarowym spadek lepkości. Wzrost stopnia podstawienia spowodował, iż obserwowany spadek lepkości był znacznie mniejszy. Końcowa wartość lepkości dla badanych preparatów zanotowana w czasie $t=600$ s stanowiła odpowiednio 63, 67 oraz 77% jej wartości początkowej. Skrobia acetylowana o DS=0,10, począwszy od ok. 50 sekundy pomiaru wykazuje w zasadzie stałą wartość lepkości.

a)



b)



Rysunek 7. Krzywe płynięcia pasteryzowanych kleików skrobi utlenionych w układzie: napężenie ścinające – szybkość ścinania (a) oraz log₁₀ lepkość – szybkość
Flow curves for pasteurised pastes of oxidised starches in the system: shear stress – shear rate(a) and log₁₀ viscosity – shear rate (b).

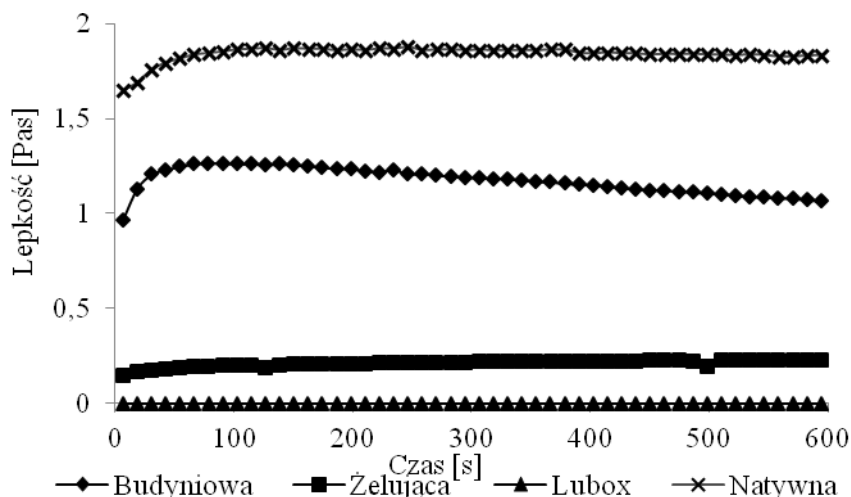
Badanie krzywych płynięcia skrobi utlenionych (rysunek 7) potwierdziło obserwację poczynioną przy pomocy wiskografu Brabendera, iż najbardziej spektakularną zmianą wywołaną tą modyfikacją jest spadek lepkości kleików. Stopień upłynnienia preparatów o wyższym stopniu utlenienia był tak duży, iż właściwościami przypominały one płyny newtonowskie, indeks płynięcia n w modelu Ostwalda de Waele zastosowanym do analizy wspomnianych krzywych miał wartość zbliżoną do jedności (tablica 2).

Tabela 2. Wartości liczbowe współczynników w modelu Ostwalde de Waele oraz tiksotropii wyznaczone dla pasteryzowanych kleików skrobi utlenionych.

Number values of Ostwalde de Waele model indexes and tixotropy for pasteurised pastes of oxidised starches.

Typ skrobi	K [Pas ⁿ]	n [-]	Tiksotropia [Pa/s]
Budyniowa	13,52	0,497	$2,635 \times 10^4$
Żelująca	2,401	0,529	$2,201 \times 10^3$
Lubox	0,0099	0,940	$1,130 \times 10^1$

Należy zauważyć, że celem modyfikacji poprzez działanie chloranem sodu nie jest jednak (z wyjątkiem preparatu Lubox) zmniejszenie lepkości, ale nadanie kleikom skrobi tak modyfikowanych atrakcyjnych sensorycznie cech w wytwarzanych na ich bazie deserach. Skrobia Budyniowa i Żelująca tworzą kleiki krajalne, a w podwyższonych stężeniach i z dodatkiem cukru oraz innych substancji smakowych tworzą żele [Wurzburg 1986].



Rysunek 8. Zmiany lepkości pasteryzowanych kleików skrobi utlenionych poddanych działaniu stałego naprężenia ścinającego.

Viscosity-time curves for pasteurised pastes of oxidised starches under constant shear stress.

Kleiki skrobi utlenionych (rysunek 8) pod wpływem stałego naprężenia ścinającego zachowywały się w odmienny sposób niż kleiki skrobi acetylowanych (rysunek 6). W pierwszym okresie działania naprężenia w przypadku wszystkich skrobi utlenionych notowano wzrost lepkości, natomiast w przypadku acetylowanych spadek. Skrobie utlenione w odróżnieniu od acetylowanych wykazywały zmieniające się wartości lepkości w czasie trwania pomiaru. W przypadku Skrobi Budyniowej zaobserwowano wyraźny spadek lepkości

natomiast w przypadku Skrobi Żelującej niewielki wzrost. Powyższe obserwacje wskazują na brak stabilności reologicznej skrobi utlenionych w warunkach stałego naprężenia ścinającego.

WNIOSKI

Modyfikacja chemiczna skrobi powoduje istotne zmiany właściwości reologicznych skrobi, przy czym charakter i zakres zmian zależy zarówno od rodzaju wprowadzonych do makrocząsteczki skrobiowej grup modyfikujących, jak i stopnia podstawienia.

Wprowadzenie grup acetylowych do makrocząsteczki skrobiowej:

- nie powoduje istotnych zmian w przebiegu kleikowania; występują jedynie bardzo niewielkie spadki temperatury kleikowania oraz lepkości końcowej ze wzrostem stopnia podstawienia;
- powoduje obniżenie lepkości kleików w stosunku do skrobi naturalnej, tym silniejsze im wyższy stopień podstawienia, jak również niewielkie obniżenie zakresu zjawiska tiksotropii;
- powoduje zwiększenie stabilności reologicznej w warunkach stałego naprężenia ścinającego.

Modyfikacja za pomocą chloranu sodu powoduje:

- znaczny spadek lepkości oraz niewielkie obniżenie temperatury kleikowania; zakres tych zmian zależy istotnie od stopnia podstawienia;
- zmniejszenie stabilności reologicznej w warunkach stałego naprężenia ścinającego.

PIŚMIENNICTWO

1. Chun S-Y., Yoo B. (2007). Effect of Molar Substitution on Rheological Properties of Hydroxypropylated Rice Starch Pastes. *Starch/Stärke*, vol. 59, s. 334-341.
2. Lee H-L. Yoo B. (2009) Dynamic Rheological and Thermal Properties of Acetylated Sweet Potato Starch. *Starch/Stärke*, vol 61, s. 407-413.
3. Lewandowicz G., Mączyński M. (1990). Chemiczna modyfikacja skrobi. Cz. I. Modyfikacja skrobi ziemniaczanej. *Chemik*, nr 1, s. 9-14.
4. Lewandowicz G. Wronkowska M., Sadowska J., Soral-Śmietana M., Błaszczak W., Walkowski A. (2003). Influence of potato starch oxidation on texture and rheological behaviour of some sweet desserts. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, vol. 12/53, nr 2, s. 31-36.

5. Lin Q., Xiao H., Zhao J., Li L. Yu F. (2009). Characterisation of the Pasting, Flow and Rheological Properties of Native and Phosphorylated Rice Starches. *Starch/Stärke*, vol. 61, s. 709-715.
6. JECFA (1997). Compendium of Food Additive Specifications. Addendum 5. FAO Food and Nutrition Paper – 52 Add.5. 49th session, Rome, 17-26 June 1997.
7. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 września 2008 r. w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, *Dziennik Ustaw* Nr 177, poz. 1094.
8. Sikora M., Kowalski S., Tomasik P. (2008). Binary hydrocolloids from starches and xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, vol. 22, s. 943–952.
9. Singh J., Kaur L., McCarthy O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids*, vol. 21, s. 1-22.
10. Tukomane T., Varavinit S. (2008). Influence of Octenyl Succinate Rice on Rheological Properties of Gelatinized Rice Starch before and after Retrogradation. *Starch/Stärke*, vol. 60, s. 298-304.
11. Walkowski A., Lewandowicz G. (2004). Skrobie modyfikowane - właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przemysł Spożywczy*, vol. 58, nr 5, s. 49-51.
12. Wurzburg O.B. (1986). *Modified Starches Properties and Uses*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.