

SŁAWOMIR PIETRZYK, LESŁAW JUSZCZAK, TERESA FORTUNA,
KAROLINA KRÓLIKOWSKA

WPLYW KOMPLEKSOWANIA SKROBI UTLENIONYCH SKŁADNIKAMI MINERALNYMI NA ICH WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi (w postaci jonów metali) na ich właściwości reologiczne. Skrobię ziemniaczaną i orkiszową utleniono chloranem(I) sodu, a następnie poddano kompleksowaniu jonami potasu, magnezu lub żelaza. Badania reologiczne skrobi obejmowały oznaczenie jej lepkości granicznej oraz charakterystyki kleikowania. Ponadto wyznaczono krzywe płynięcia kleików skrobiowych oraz mechaniczne spektra żeli skrobiowych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że kompleksowanie skrobi utlenionych jonami metali wpłynęło na: zmniejszenie lepkości granicznej skrobi oraz na zmiany właściwości reologicznych kleików i żeli skrobiowych. Właściwości reologiczne kleików i żeli skrobi utlenionych kompleksowanych jonami metali zależały nie tylko od rodzaju modyfikacji, ale również od pochodzenia botanicznego skrobi.

Słowa kluczowe: skrobia utleniona, kompleksowanie, składniki mineralne, właściwości reologiczne

Wprowadzenie

W organizmie człowieka składniki mineralne spełniają funkcje budulcowe, sterują procesami metabolicznymi, regulują równowagę jonową i ciśnienie osmotyczne komórek oraz utrzymują pobudliwość nerwowo-mięśniową. Muszą być dostarczane do organizmu człowieka wraz z pożywieniem ze względu na brak odpowiednich układów enzymatycznych niezbędnych do ich wytwarzania [8, 16]. Źródłem składników mineralnych dla człowieka jest woda i żywność. Jednak w trakcie produkcji żywności ilość składników mineralnych w niej zawartych może ulec zmniejszeniu w wyniku stosowanych procesów, np. płukania, blanszowania, gotowania itp. [23]. Wzbogacanie wody pitnej i żywności w składniki mineralne uważane jest za najprostszy i najskuteczniejszy sposób zapobiegania ich niedoborom w diecie człowieka. Prowadzone są więc

Dr inż. S. Pietrzyk, dr hab. inż. L. Juszcak, prof. dr hab. T. Fortuna, mgr inż. K. Królikowska, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

badania nad możliwością wprowadzania do żywności substancji deficytowych, w tym składników mineralnych [1, 17].

Skrobia, jako jeden z wielofunkcyjnych polisacharydów, znajduje zastosowanie w produkcji artykułów żywnościowych. Stanowi podstawowy składnik koncentratów deserów i sosów, a w wielu produktach przemysłu owocowo-warzywnego, mięsnego czy cukierniczego występuje przede wszystkim w roli substancji nadającej odpowiednią teksturę [4]. Skrobie naturalne mają ograniczone zastosowanie i często uniemożliwiają otrzymanie określonych cech produktów gotowych. Jednak dzięki specyficznej budowie, łatwo ulegają reakcjom z substancjami chemicznymi, w wyniku których powstają skrobie modyfikowane o pożądanych właściwościach fizykochemicznych i reologicznych [22]. Ponadto skrobia, ze względu na obecność w swojej strukturze grup hydroksylowych, a dodatkowo w skrobi utlenionej grup karbonylowych i karboksylowych, przejawia skłonność do przyłączania jonów metali [2, 3, 5, 11, 13]. Istnieje więc możliwość wykorzystania skrobi jako nośnika mikro- i makroelementów dla organizmu człowieka.

Kompleksowanie skrobi utlenionych składnikami mineralnymi będzie wpływać nie tylko na wzrost ich wartości żywieniowej, ale również na właściwości fizykochemiczne i reologiczne [19, 20 21].

Celem pracy było określenie wpływu kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi (w postaci jonów metali) na ich właściwości reologiczne.

Materiał i metody badań

Materiał do badań stanowiła skrobia ziemniaczana (PEPEES S.A., Polska) oraz skrobia orkiszowa uzyskana metodą laboratoryjną z mąki orkiszowej ECOO typu 700 (Młyn Gospodarczy, Polska).

Modyfikację chloranem(I) sodu prowadzono wg Forsella i wsp. [6]. Sporządzano 40-procentową zawiesinę wodną skrobi, do której dodawano stopniowo roztwór NaClO, aby osiągnąć jego końcowe stężenie 10 g Cl/kg skrobi. Modyfikację wykonano w temp. $20 \pm 0,5$ °C, mieszając zawiesinę skrobi w środowisku alkalicznym (pH = 10,0) przez 50 min. Następnie mieszaninę reakcyjną neutralizowano 1-molowym roztworem H₂SO₄ do pH = 7,0, przemywano, suszono w temp. 20 ± 2 °C przez 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne o średnicy oczek 0,20 mm (skrobię ziemniaczaną) i 0,125 mm (skrobię orkiszową).

Utleniona skrobia ziemniaczana zawierała 0,035 % grup karboksylowych i 0,012 % grup karbonylowych, natomiast utleniona skrobia orkiszowa zawierała 0,020 % grup karboksylowych i 0,006 % grup karbonylowych.

Skrobie utlenione poddawano kompleksowaniu jonami potasu, magnezu i żelaza. Zgodnie z wcześniej opracowaną procedurą, 100 g skrobi utlenionej mieszano

z 250 cm³ wody przez 5 min i filtrowano. Następnie skrobie mieszano 5 min z 200 cm³ roztworu odczynników odpowiednich dla jonów:

- potasu – 1-procentowy (m/m) KCl i 0,05-molowy KOH (stosunek objętościowy 1 : 1) o pH = 12,
- magnezu – 1-procentowy (m/m) MgCl₂ i nasycony roztwór Mg(OH)₂ (stosunek objętościowy 1 : 1) o pH 8,5,
- żelaza – 1-procentowy (m/m) FeSO₄.

Filtrowanie skrobi i kompleksowanie powtarzano jeszcze dwukrotnie. Po ich zakończeniu skrobie przemywano, suszono w temp. 20 ± 2 °C przez 48 h, rozdrabniano i przesiewano przez sita mechaniczne, podobnie jak po procesie utleniania.

Po kompleksowaniu utlenione skrobie zawierały następujące ilości metali:

- potas – ziemniaczana 183,1 mg%, orkiszowa 45,5 mg%,
- magnez – ziemniaczana 27,2 mg%, orkiszowa 7,4 mg%,
- żelazo – ziemniaczana 99,9 mg%, orkiszowa 38,4 mg%.

Proces wbudowania składników mineralnych do badanych skrobi został szczegółowo opisany w innej pracy [15].

W skrobiach utlenionych przed i po kompleksowaniu oznaczano:

- 1) lepkość graniczną w temp. 25 °C skrobi rozpuszczonych w 0,5M KOH. Czas swobodnego przepływu roztworu skrobi o stężeniach w zakresie 0,0006 - 0,02 g/cm³ mierzono przy użyciu wiskozymetru kapilarnego Ubbelode ($k = 0,009631 \text{ m}^2/\text{s}^2$) z automatycznym systemem pomiaru czasu ViscoClock (Schott Instruments, Niemcy) Na podstawie zależności η_{sp}/c względem c wyznaczono lepkość graniczną, stosując równanie Hugginsa:

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

gdzie: η_{sp} – lepkość właściwa, c – stężenie [g/cm³], $[\eta]$ – lepkość graniczna [cm³/g], k' – stała Hugginsa;

- 2) charakterystykę kleikowania 10-procentowych (m/m) zawiesin skrobiowych przy użyciu Rapid Visco Analyser (Perten Instruments, Warriewood, Australia). Próbkę ogrzewano od 50 do 95 °C w ciągu 5,5 min, przetrzymywano w temp. 95 °C przez 5 min, chłodzono do 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);
- 3) krzywe płynięcia 5-procentowych (m/m) kleików skrobiowych przy użyciu reometru rotacyjnego, Rheolab MC1 (Physica Messtechnik Niemcy), wykorzystując układ współosiowych cylindrów Z3 DIN (średnica zewnętrzna – 27,12 mm, średnica wewnętrzna – 25mm). Kleiki skrobiowe (otrzymane poprzez ogrzewanie wodnej zawiesiny skrobi w ciągu 25 min w temp. 95 °C) umieszczano między cy-

lindrami i termostatowano w temp. 50 °C przez 10 min, a następnie poddawano działaniu zmiennej szybkości ścinania w zakresie 1 – 500 s⁻¹ w ciągu 600 s. Do opisu otrzymanych krzywych płynięcia zastosowano model potęgowy:

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

gdzie: τ – naprężenie ścinające [Pa], K – współczynnik konsystencji [Pa·sⁿ], n – wskaźnik płynięcia, $\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania [s⁻¹];

- 4) mechaniczne spektra 10-procentowych (m/m) żeli skrobiowych (otrzymanych poprzez ogrzewanie wodnych zawiesin skrobi w ciągu 25 min w temp. 95 °C, a następnie schłodzonych do temperatury oznaczenia) wyznaczano w temp. 25 °C przy użyciu reometru Mars II (Thermo-Haake, Niemcy) z układem stożek/płytkę (średnica stożka 60 mm, kąt 1° rozmiar szczeliny 0,052 mm). Pomiarów dokonywano przy stałej amplitudzie odkształcenia 0,01 w zakresie liniowej lepkości i prędkości kątowej od 1 do 100 rad/s. Uzyskane krzywe opisano modelami potęgowymi:

$$G' = K' \cdot \omega^{n'} \text{ i } G'' = K'' \cdot \omega^{n''}$$

gdzie: G' – moduł sprężystości [Pa], G'' – moduł lepkości [Pa], ω – prędkość kątowa [rad/s], K' , K'' – stałe [Pa·(s/rad)ⁿ], n' , n'' – stałe.

W celu określenia istotności różnic między wartościami średnimi badanych parametrów zastosowano jednoczynnikową analizę wariancji i test Tukeya na poziomie istotności $p = 0,05$.

Wyniki i dyskusja

W tab. 1. przedstawiono wartości lepkości granicznej roztworów skrobi utlenionych ziemniaczanej i orkiszowej przed oraz po modyfikacji jonami metali. Kompleksowanie spowodowało zmniejszenie lepkości granicznej obu skrobi utlenionych, chociaż w największym stopniu dotyczyło to procesu z użyciem jonów żelaza. W tym przypadku lepkość graniczna zmodyfikowanej skrobi ziemniaczanej zmniejszyła się o ponad 60 %, a orkiszowej o ponad 35 %. Kompleksowanie skrobi utlenionych pozostałymi składnikami mineralnymi wpłynęło w odmienny sposób na zmiany wartości lepkości granicznej. W skrobi ziemniaczanej modyfikacja jonami potasu w większym stopniu zmniejszyła wartość tego parametru w porównaniu z kompleksowaniem magnezem. W skrobi orkiszowej natomiast oba te składniki mineralne zmniejszyły jej lepkość graniczną do wartości nieróżniących się między sobą. Wartość lepkości granicznej uzależniona jest głównie od średniej masy cząsteczkowej oraz oddziaływania polimer – rozpuszczalnik. Na zmiany lepkości granicznej miały więc wpływ nie tylko depolimeryzacja skrobi zachodząca w trakcie procesu kompleksowania, ale również interakcje polimerów skrobiowych z użytym rozpuszczalnikiem.

Tabela 1

Lepkość graniczna skrobi utlenionych przed i po kompleksowaniu jonami metali.
Intrinsic viscosity of starches oxidised prior to and after complexation with metal ions.

Preparaty skrobi zmodyfikowanej Modified starch preparations	Lepkość graniczna / Intrinsic viscosity [cm ³ /g]	
	Skrobia ziemniaczana Potato starch ($\bar{x} \pm s / SD$)	Skrobia orkiszowa Spelt wheat starch ($\bar{x} \pm s / SD$)
Utleniona Oxidised	179,3 ± 0,8	162,3 ± 0,8
Utleniona + K Oxidised + K	106,8 ± 0,7	134,20 ± 1,6
Utleniona + Mg Oxidised + Mg	156,2 ± 2,1	137,4 ± 3,7
Utleniona + Fe Oxidised + Fe	64,3 ± 0,9	103,5 ± 0,5
NIR _{0,05} LSD _{0,05}	3,3	5,4

Objaśnienia: / Explanatory notes:

$\bar{x} \pm s / SD$ – wartość średnia ± odchylenie standardowe / mean value ± standard deviation;

NIR / LSD – najmniejsza istotna różnica / least significant difference.

W tab. 2. przedstawiono charakterystyczne parametry charakterystyki kleikowania skrobi utlenionych przed i po modyfikacji. W przypadku skrobi ziemniaczanej jedynie kompleksowanie jonami potasu spowodowało obniżenie jej temperatury kleikowania (T_p), natomiast pozostałe składniki mineralne nie wpłynęły statystycznie istotnie na zmianę wartości tego parametru. Kleiki utlenionych skrobi ziemniaczanych kompleksowanych składnikami mineralnymi charakteryzowały się mniejszą lepkością niż skrobia wyjściowa w czasie ogrzewania i przetrzymywania w temp 95 °C, niższymi wartościami PV i HPV. Po ochłodzeniu i przetrzymywaniu w temp. 50 °C wyznaczone wartości lepkości (FV) skrobi ziemniaczanej kompleksowanej potasem były niższe niż wartości wyznaczone dla skrobi niezawierającej jonów metali. W przypadku pozostałych składników mineralnych zmiany omawianego parametru były nieistotne statystycznie. Wszystkie użyte składniki mineralne zwiększyły stabilność reologiczną kleików skrobi ziemniaczanej w trakcie ogrzewania i przetrzymywania w temperaturze 95 °C, o czym świadczyła niższa wartość BD, oraz zmniejszyły tę stabilność w trakcie ich chłodzenia i przetrzymywania w temp. 50 °C (wyższe wartości SB). Komplekso-

wanie utlenionej skrobi orkiszowej składnikami mineralnymi generalnie spowodowało obniżenie jej temperatury kleikowania (T_p) i zmniejszenie lepkości kleików w całym zakresie badania (PV; HPV; FV), przy czym najniższymi wartościami temperatury kleikowania i lepkości charakteryzowała się skrobia kompleksowana potasem. Stabilność reologiczna w fazie chłodzenia i przetrzymywania w temperaturze 50 °C kleików skrobi zmodyfikowanych zwiększyła się (niższe wartości SB). Spowodowane to było prawdopodobnie nie tylko depolimeryzacją skrobi, ale również obecnością jonów metali, które utrudniając łączenie polimerów skrobiowych, zapobiegły wzrostowi lepkości układu. Niższymi wartościami BD w porównaniu do skrobi wyjściowej charakteryzowały się kleiki skrobi orkiszowej wzbogaconej w magnez, co świadczyło o ich zwiększonej stabilności reologicznej w trakcie ogrzewania. Pozostałe składniki mineralne nie zmieniły tego parametru skrobi orkiszowej. Odmienny wpływ modyfikacji składnikami

Tabela 2

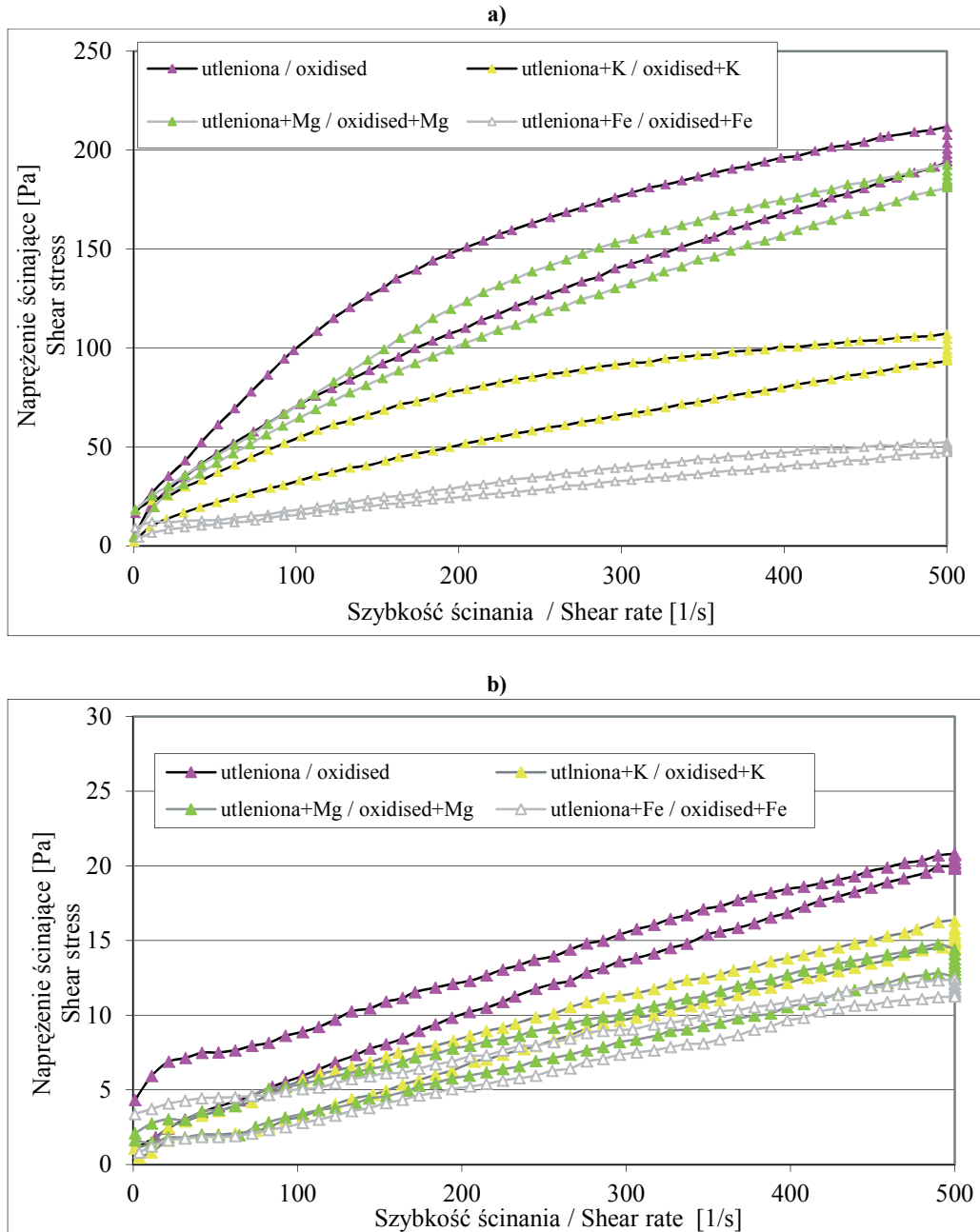
Charakterystyka kleikowania skrobi utlenionych przed i po kompleksowaniu jonami metali.
Pasting profile of oxidised starch prior to and after complexation with metal ions.

Skrobia Starch	Preparaty skrobi zmodyfikowanej Modified starch preparations	T_p [°C]	PV [Pa·s]	HPV [Pa·s]	BD [Pa·s]	FV [Pa·s]	SB [Pa·s]
Ziemniaczana Potato	Utleniona Oxidised	63,9 ± 0,8	7,65 ± 0,05	3,37 ± 0,01	4,28 ± 0,19	3,76 ± 0,08	0,39 ± 0,04
	Utleniona + K Oxidised + K	58,2 ± 0,3	5,64 ± 0,02	1,73 ± 0,03	3,91 ± 0,04	2,50 ± 0,03	0,78 ± 0,01
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	62,9 ± 0,1	6,66 ± 0,05	2,94 ± 0,04	3,65 ± 0,04	3,95 ± 0,13	1,01 ± 0,10
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	64,5 ± 0,3	4,89 ± 0, 10	2,25 ± 0,04	2,65 ± 0,05	3,66 ± 0,05	1,45 ± 0,03
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	1,3	0,16	0,09	0,26	0,21	0,18
Orkiszowa Spelt wheat	Utleniona Oxidised	62,7 ± 0,6	2,77 ± 0,02	1,94 ± 0,02	0,83 ±0,0 2	4,16 ± 0,03	2,23 ± 0,03
	Utleniona + K Oxidised + K	59,1 ± 0,6	1,71 ± 0,02	0,90 ± 0,02	0,81 ± 0,03	2,47 ± 0,03	1,57 ± 0,05
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	60,5 ± 0,5	1,13 ± 0,05	0,74 ± 0,03	0,38 ± 0,02	1,92 ± 0,09	1,18 ± 0,06
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	60,9 ± 0,2	1,59 ± 0,02	0,70 ± 0,02	0,89 ± 0,01	1,87 ± 0,02	1,16 ± 0,03
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	1,2	0,08	0,06	0,06	0,13	0,12

Objaśnienia jak pod tab. 1. / Explanatory notes as in Tab. 1.

mineralnymi na przebieg charakterystyki kleikowania skrobi ziemniaczanej i orkiszowej był prawdopodobnie związany nie tylko z depolimeryzacją łańcuchów skrobiowych, ale również z odmiennym mechanizmem wbudowania składników mineralnych do struktury ziarenek skrobiowych. W skrobi ziemniaczanej utlenionej składniki mineralne są nie tylko przyłączane przez grupy karboksylowe, ale również przez reszty kwasu ortofosforowego. Charakterystykę kleikowania utlenionych skrobi ziemniaczanych wzbogacanych w jony metali badali również Śmigielska i Thanh-Blicharz [21] oraz Śmigielska i wsp. [19]. Stwierdzili oni, że dodatek niewielkich ilości metalu wielowartościowego do skrobi utlenionych wpływa na wzrost lepkości kleików, co jest spowodowane sieciowaniem łańcuchów skrobiowych. Dodatek większych ilości metalu wielowartościowego powoduje natomiast zmniejszenie lepkości skrobi utlenionych. Z wyników badań powyższych autorów wynika ponadto, że na zmiany lepkości wzbogacanych skrobi utlenionych ma wpływ nie tylko rodzaj i ilość przyłączonego składnika mineralnego, ale także stopień utlenienia skrobi poddanej kompleksowaniu.

Z wyznaczonych krzywych płynięcia (rys. 1) wynika, że badane kleiki cechowały właściwości cieczy nienewtonowskich, rozrzedzanych ścinaniem z tendencją do granicy płynięcia, co jest charakterystyczne dla kleików skrobi naturalnych i modyfikowanych [7, 9, 18]. Kompleksowanie zarówno skrobi ziemniaczanej, jak i orkiszowej, spowodowało obniżenie wartości naprężeń ścinających kleików skrobiowych w całym badanym zakresie szybkości ścinania, przy czym modyfikacja jonami żelaza oddziaływała w największym stopniu. Zastosowane metody kompleksowania w odmienny sposób wpłynęły również na zmniejszenie wartości maksymalnych naprężeń ścinających w wyjściowych kleikach skrobi. Jednak obie skrobie wzbogacone w żelazo charakteryzowały się najniższymi wartościami maksymalnych naprężeń ścinających w porównaniu z pozostałymi skrobiami. W skrobi ziemniaczanej ten składnik mineralny obniżył powyższy parametr o ponad 75 % (z 211 do 50 Pa), a w skrobi orkiszowej o ponad 55 % (z 21 do 12 Pa). Wpływ na obniżenie wartości naprężeń maksymalnych w przypadku kleików skrobi modyfikowanych z pozostałymi składnikami mineralnymi był uzależniony głównie od pochodzenia botanicznego skrobi, gdyż kompleksowanie magnezem skrobi ziemniaczanej w niewielkim stopniu obniżyło ten parametr do wartości 192 Pa, natomiast kompleksowanie potasem – do wartości 50 Pa, a w skrobi orkiszowej kompleksowanie, odpowiednio, potasem – do 16 Pa i magnezem – do 14 Pa. Takie zachowanie się kleików podczas ścinania w elemencie pomiarowym związane jest z odmienną odpornością ich struktury na działanie sił ścinających. Wartości współczynnika konsystencji (K) wskazują (tab. 3), że modyfikowanie obu skrobi utlenionych wpłynęło na zmniejszenie lepkości początkowej kleików skrobiowych. Wyjątek stanowiła skrobia ziemniaczana modyfikowana potasem, w której obecność tego składnika mineralnego nie wpłynęła istotnie na zmiany lepkości początkowej. Wartości



Rys. 1. Krzywe płynięcia kleików skrobi utlenionych a) ziemniaczanej, b) orkiszowej przed i po kompleksowaniu jonami metali.

Fig. 1. Flow curves of a) potato starch paste and b) spelt wheat starch paste prior to and after complexation with metal ions.

wskaźnika płynięcia (n) wszystkich badanych kleików skrobiowych były mniejsze od 1, co potwierdza, że są to ciecze rozrzedzane ścinaniem. Jedynie kompleksowanie utlenionej skrobi ziemniaczanej jonami potasu spowodowało obniżenie wartości wskaźnika płynięcia kleiku, co przy uwzględnieniu tej samej wartości współczynnika konsystencji wyznaczonej dla skrobi wyjściowej świadczy o jego większej podatności na zastosowane warunki ścinania. Pozostałe modyfikacje skrobi ziemniaczanej utlenionej nie wpłynęły na istotne zmiany wartości tego parametru. W przypadku skrobi orkiszowej natomiast modyfikacje z jonami potasu i magnezu zwiększyły wartość wskaźnika płynięcia kleików skrobiowych, co świadczy o większej stabilności tych kleików w zastosowanych warunkach ścinania. Spowodowane to mogło być sieciowaniem skrobi metalami dwuwartościowymi, zwiększającym stabilność reologiczną kleików [7, 12, 22].

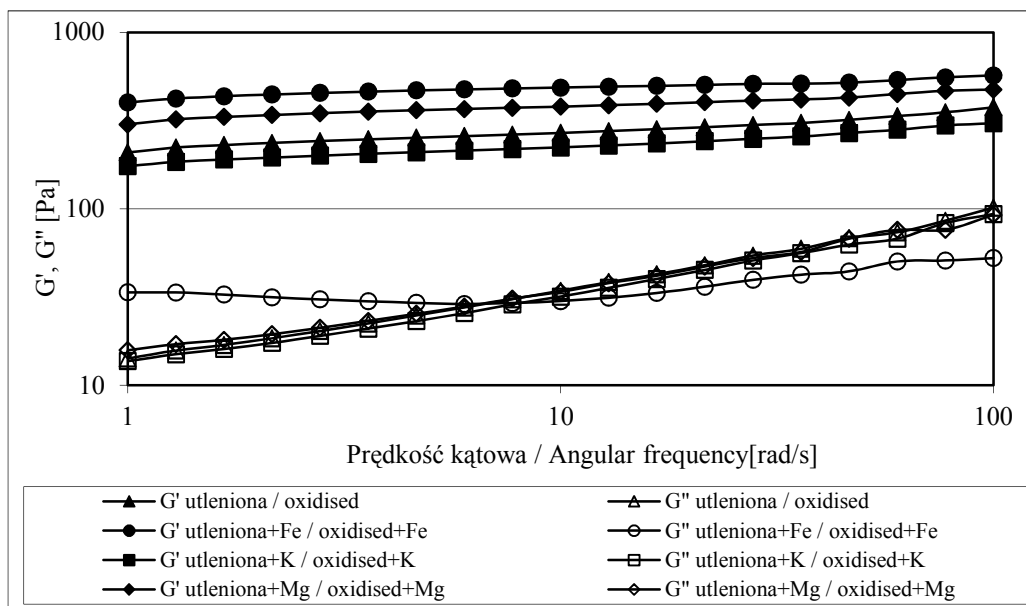
Tabela 3

Parametry reologiczne modelu potęgowego dla kleików skrobi utlenionych przed i po kompleksowaniu jonami metali.

Rheological parameters of power law model for pastes of oxidised starches prior to and after complexation with metal ions.

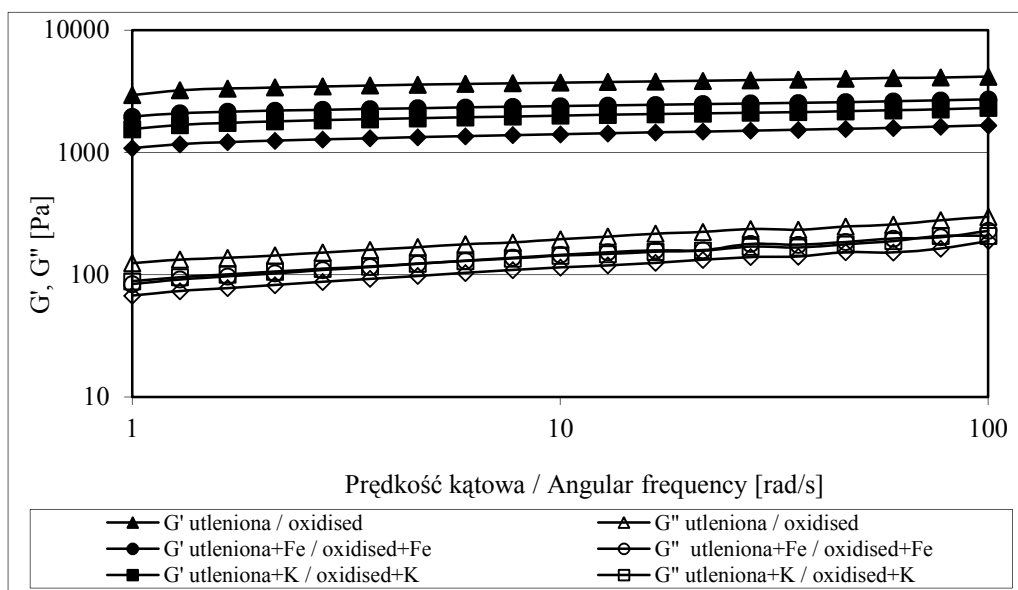
Skrobia Starch	Preparaty skrobi zmodyfikowanej Modified starch preparations	K [Pa·s ⁿ]	n	R ²
Ziemniaczana Potato	Utleniona Oxidised	10,1 ± 0,1	0,50 ± 0,00	0,9919
	Utleniona + K Oxidised + K	10,3 ± 0,2	0,38 ± 0,01	0,9868
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	8,3 ± 0,3	0,50 ± 0,00	0,9838
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	2,4 ± 0,3	0,47 ± 0,02	0,9463
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	0,6	0,04	–
Orkiszowa Spelt wheat	Utleniona Oxidised	2,6 ± 0,2	0,31 ± 0,02	0,9401
	Utleniona + K Oxidised + K	0,6 ± 0,0	0,53 ± 0,01	0,9775
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	1,0 ± 0,1	0,41 ± 0,01	0,9488
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	1,7 ± 0,1	0,30 ± 0,03	0,8991
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	0,3	0,03	–

Na rys. 2. i 3. przedstawiono spektra mechaniczne skrobi utlenionych przed i po kompleksowaniu z poszczególnymi jonami metali. We wszystkich przypadkach wartości modułu zachowawczego G' były większe od modułu stratności G'' , a wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego ($\tan \delta = G''/G'$) były mniejsze od jedności, co świadczy o dominacji cech sprężystych nad lepkiemi. Żel skrobi ziemniaczanej utlenionej (rys. 2) charakteryzował się istotnie niższymi wartościami modułów G' i G'' w porównaniu z żelom skrobi orkiszowej utlenionej (rys. 3). Ponadto wartości modułów G' i G'' oraz $\tan \delta$ wyznaczone dla żelu skrobi ziemniaczanej utlenionej wykazywały większą zależność od prędkości kątowej niż w przypadku skrobi orkiszowej utlenionej, gdzie $\tan \delta$ przyjmował wartości poniżej 0,1. Wynika stąd, że skrobia ziemniaczana utleniona tworzy słabszy żel w porównaniu ze skrobią orkiszową utlenioną tworzącą w zastosowanym stężeniu mocny i sprężysty żel. Potwierdzają to również wartości parametrów równań potęgowych użytych do opisu spektrów mechanicznych (tab. 5). Wartości parametrów K' i K'' wskazujące na początkowe wartości modułów były istotnie mniejsze w przypadku żelu skrobi ziemniaczanej utlenionej. Natomiast większe wartości n' i n'' żelu skrobi ziemniaczanej utlenionej wskazują na większą zależność wartości modułów G' i G'' od prędkości kątowej. Kompleksowanie poszczególnych skrobi utlenionych metalami miało różny wpływ na właściwości lepko-sprężyste ich żeli. W przypadku skrobi ziemniaczanej utlenionej kompleksowanie jonami potasu wpłynęło istotnie na redukcję wartości modułu sprężystości (rys. 2), co koreluje z mniejszymi wartościami lepkości maksymalnej i końcowej podczas kleikowania (tab. 3). W przypadku kompleksowania jonami magnezu lub żelaza wystąpił statystycznie istotny wzrost wartości modułu sprężystości (rys. 2), na co wskazują wartości parametru K' (tab. 5). Kompleksowanie ziemniaczanej skrobi utlenionej jonami potasu lub magnezu nie wpłynęło istotnie na zmiany wartości modułu G'' (rys. 2). Natomiast w przypadku jonów żelaza stwierdzono statystycznie istotny wzrost wartości modułu lepkości G'' , przy jednoczesnym spadku parametru n'' świadczącym o słabszej zależności G'' od prędkości kątowej, co wskazuje na wzmocnienie struktury żelowej. W przypadku skrobi utlenionej orkiszowej jej kompleksowanie poszczególnymi jonami spowodowało statystycznie istotny spadek wartości zarówno modułu sprężystości G' , jak i stratności G'' (rys. 3), co potwierdzają wartości parametrów K' i K'' (tab. 4). To z kolei potwierdza wyniki dotyczące spadku lepkości podczas kleikowania (tab. 3) oraz redukcji wartości współczynnika konsystencji (tab. 4). Najmniejszy spadek wartości modułów stwierdzono w przypadku skrobi kompleksowanej jonami żelaza, co również znajduje odzwierciedlenie w spadku lepkości podczas kleikowania (tab. 3) oraz lepkości pozornej podczas płynięcia (tab. 4). W przypadku skrobi orkiszowej stwierdzono także wzrost wartości $\tan \delta$ na skutek kompleksowania jonami metali, co świadczy o osłabieniu tworzących się struktur żelowych. Różne zachowanie się skrobi utlenionych w trakcie kleikowania, płynięcia i dynamicznego ścinania oscylacyjnego może



Rys. 2. Mechaniczne spektra żeli utlenionej skrobi ziemniaczanej przed i po kompleksowaniu jonami metali.

Fig. 2. Spectra for oxidised potato starch gels prior to and after complexation with metal ions.



Rys. 3. Mechaniczne spektra żeli utlenionej skrobi orkiszowej przed i po kompleksowaniu jonami metali.

Fig. 3. Mechanical spectra for oxidised spelt wheat starch gels prior to and after complexation with metal ions.

Tabela 4

Parametry modelu potęgowego opisujące zależność modułów sprężystości i lepkości od prędkości kątowej żeli skrobi utlenionych przed i po kompleksowaniu jonami metali.

Parameters of power law equations describing dependence between storage and loss moduli on angular frequency of oxidised starch gels prior to and after modification with metal ions.

Skrobia Starch	Preparaty skrobi zmodyfikowanej Modified starch preparations	K'	n'	R ²	K''	n''	R ²
Ziemniaczana Potato	Utleniona Oxidised	212,9 ± 6,5	0,11 ± 0,00	0,9757	13,4 ± 0,1	0,42 ± 0,00	0,9966
	Utleniona + K Oxidised + K	176,3 ± 11,9	0,11 ± 0,01	0,9822	12,7 ± 0,3	0,42 ± 0,01	0,9951
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	313,6 ± 13,2	0,09 ± 0,00	0,9805	14,6 ± 0,3	0,39 ± 0,00	0,9922
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	418,9 ± 22,2	0,06 ± 0,00	0,9637	27,9 ± 2,3	0,10 ± 0,01	0,9821
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	38,3	0,01	-	3,39	0,02	-
Orkiszowa Spelt wheat	Utleniona Oxidised	3197,1 ± 29,9	0,06 ± 0,00	0,9332	126,5 ± 5,4	0,18 ± 0,01	0,9901
	Utleniona + K Oxidised + K	1670,4 ± 79,8	0,07 ± 0,01	0,9585	92,3 ± 4,0	0,18 ± 0,00	0,9867
	Utleniona + Mg Oxidised + Mg	1157,7 ± 25,1	0,08 ± 0,00	0,9719	70,6 ± 4,4	0,20 ± 0,00	0,9908
	Utleniona + Fe Oxidised + Fe	2072,2 ± 155,0	0,06 ± 0,00	0,9669	88,5 ± 3,3	0,20 ± 0,00	0,9852
	NIR _{0,05} LSD _{0,05}	233,7	0,01	-	11,4	0,01	-

wynikać z wielu czynników. Poza botanicznym pochodzeniem skrobi, a więc jej strukturą molekularną i zawartością substancji nieskrobiowych, w tym fosforu związanego estrowo w skrobi ziemniaczanej, istotnym czynnikiem będzie stopień utlenienia i związana z nim degradacja polimerów skrobiowych. Pomimo stosowania identycznych warunków utleniania skrobie różnego pochodzenia wykazują różną podatność na tego typu modyfikacje [10, 14]. Dodatkowym czynnikiem determinującym właściwo-

ści reologiczne utlenionych skrobi kompleksowanych z metalami jest stopień wysycenia poszczególnymi jonami. Pomimo zastosowania tych samych warunków kompleksowania, poddane analizom skrobie wiązały różne ilości poszczególnych jonów. W przypadku skrobi ziemniaczanej utlenionej wiązanie jonów może odbywać się zarówno poprzez grupy karbonylowe i karboksylowe powstające w trakcie utleniania, jak również przez reszty fosforanowe naturalnie występujące w skrobi ziemniaczanej i warunkujące jej zdolność do wymiany jonowej.

Wnioski

1. Wpływ kompleksowania skrobi utlenionych składnikami mineralnymi na właściwości reologiczne był uzależnionych nie tylko od rodzaju użytego składnika mineralnego, ale również od pochodzenia botanicznego skrobi.
2. Skrobie utlenione kompleksowane składnikami mineralnymi w trakcie ogrzewania i przetrzymywania w temperaturze 95 °C charakteryzowały się mniejszą lepkością graniczną i niższymi wartościami lepkości wyznaczonymi za pomocą RVA.
3. Kompleksowanie skrobi utlenionych składnikami mineralnymi spowodowało obniżenie wartości naprężeń ścinających kleików skrobiowych w całym zakresie prędkości ścinania oraz wpłynęło na zmiany w zdolności tworzenia przez nie struktur żelowych i właściwości lepkosprężystych.

Badania finansowane w ramach projektu badawczego MNiSW nr NN 312 438037.

Literatura

- [1] Achanta K., Aryana K.J., Boeneke Ch.: Fat free plain set yogurts fortified with various minerals. *LWT-Food Sci. Technol.*, 2007, **40** (3), 424-429.
- [2] Chen Y., Wang G.: Synthesis of crosslinked oxidised starch and its adsorption behavior for calcium ion. *J. App. Polym. Sci.*, 2006, **102**, 1539-1546.
- [3] Ciesielski W., Tomasik P., Thermal properties of complexes of amaranthus starch with selected metal salts. *Thermochim. Acta*, 2003, **403**, 161-171.
- [4] Copeland L., Błazek J., Salman H., Tang M.Ch.: Form and functionality of starch. *Food Hydrocoll.* 2009, **23** (6), 1527-1534
- [5] Floor M., Kieboom A.P.G., van Bekkum H.: Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. Part I: Oxidation of maltodextrins and starch with alkaline sodium hypochlorite. *Starch/Stärke*, 1989, **41** (9), 348-354.
- [6] Forsell P., Hamunen A., Autio K., Suorti T., Poutanen K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Starch/Stärke*, 1995, **47** (10), 371-377.
- [7] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.*, 2004, **3**, 21-32.
- [8] Frossard E., Bucher M., Machler F., Mozafar A., Hurrell R.: Potential for increasing the content and bioavailability of Fe, Zn and Ca in plants for human nutrition. *J. Sci. Food Agric.*, 2000, **80** (7), 861-879.

- [9] Juszcak L., Witczak M., Zięba T., Fortuna T.: Rheological behaviour heated potato starch dispersions. *Int. Agrophys.*, 2012, **26**, 381-386.
- [10] Kuakpetoon D., Wang Ya-J.: Characterization of different starches oxidised by hypochlorite. *Starch/Stärke*, 2001, **53** (5), 211-218.
- [11] Kweon D.-K., Choi J.-K., Kim E.-K., Lim S.-T.: Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidised corn starches. *Carbohydr. Polym.*, 2001, **46**, 171-177.
- [12] Liu H., Ramsden L., Corke H.: Physical properties of cross-linked and acetylated normal and waxy rice starch. *Starch/Stärke*, 1999, **51** (7), 249-252.
- [13] Łabanowska M., Bidzińska E., Pietrzyk S., Juszcak L., Fortuna T., Błoniarczyk K.: Influence of copper catalyst on the mechanism of carbohydrate radicals generation in oxidized potato starch. *Carbohydr. Polym.*, 2011, **85**, 775-785.
- [14] Pietrzyk S., Fortuna T.: Wpływ rodzaju skrobi i warunków jej utleniania na retrogradację. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **2** (43), 23-32.
- [15] Pietrzyk S., Fortuna T., Królikowska K., Rogozińska E., Łabanowska M., Kurdziel M.: Effect of mineral elements on physicochemical properties of oxidised starches and generation of free radicals. *Carbohydr. Polym.* DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.077
- [16] Soetan K.O., Olaiya C.O., Oyewole O.E.: The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants: A review. *Afr. J. Food Sci.*, 2010, **4** (5), 200-222.
- [17] Spence J.T.: Challenges related to the composition of functional foods. *J. Food Comp. Analysis* 2006, **19**, 4-6.
- [18] Sun D-S. Yoo B.: Rheological and thermal properties of blend systems of rice flour and potato starch. *Food Sci. Biotechnol.*, 2011, **20** (6) 1679-1684.
- [19] Śmigielska H., Lewandowicz G., Walkowski A.: Wpływ dodatku mikroelementów na właściwości użytkowe skrobi utlenionych. *Folia Univ. Agric. Stetin. Scientia Alimentaria*, 2005, **246** (4), 289-302.
- [20] Śmigielska H., Lewandowicz G.: Właściwości funkcjonalne skrobi modyfikowanych wzbogaczonych jonami miedzi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2007, **6** (55), 198-209.
- [21] Śmigielska H., Le Thanh-Blicharz J.: Research on zinc fortified potato starch and on its use in desert production. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* 2010, **9** (2), 217-226.
- [22] Tharanathan R.N.: Starch-value addition by modification. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, **45**, 371-384.
- [23] Watzke H.J.: Impact of processing on bioavailability examples of minerals in foods. *Trends Food Sci. Technol.*, 1998, **9**, 320-327.

EFFECT OF COMPLEXATION OF STARCHES OXIDISED WITH MINERAL ELEMENTS ON THEIR RHEOLOGICAL PROPERTIES

S u m m a r y

The objective of the research study was to determine the effect of complexation of starches oxidised with mineral elements on their rheological properties. Potato and spelt wheat starches were oxidised using chlorate (I) sodium and, next, they underwent complexation with potassium, magnesium, or iron ions. The rheological analysis of the starches comprised the determination of their intrinsic viscosity and pasting profile. Moreover, the flow curves of starch pastes were determined as were the mechanical spectra of starch gels. Based on the results obtained, it was found that the complexation of starches oxidised with metal ions caused the intrinsic viscosity of the starches to decrease and the rheological properties of the

starch pastes and gels to change. The rheological properties of pastes and gels of starches oxidised with metal ions depended on both the modification type and the botanical origin of the starches.

Key words: oxidised starch, complexation, mineral elements, rheological properties 