

PAULINA KRYSIŃSKA, DOROTA GAŁKOWSKA, TERESA FORTUNA

CHARAKTERYSTYKA UKŁADÓW SKROBI MODYFIKOWANYCH UZYSKANYCH Z KUKURYDZY WOSKOWEJ

Streszczenie

Celem niniejszej pracy była ocena wybranych właściwości fizykochemicznych skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej badanych oddzielnie, a także w układach mieszanin.

Do badań użyto preparatów skrobi kukurydzy woskowej: Clearam, Pregeflo, C*Tex, a także mieszaniny tych skrobi w stosunku 1:1. Skrobie oraz ich mieszaniny przebadano pod względem właściwości fizykochemicznych. Oznaczono rozpuszczalność w wodzie i zdolność wiązania wody w temperaturze 20, 60 i 80 °C, stopień retrogradacji oraz synerezy. Wyznaczono również charakterystykę kleikowania 7 % wodnych dyspersji skrobiowych, a także przeprowadzono badania właściwości reologicznych 5 % kleików skrobiowych w reometrze rotacyjnym, stosując współosiowe cylindry jako element pomiarowy. Wykreślono krzywe płynięcia, które opisano modelami Herschel-Bulkleya oraz Ostwalda de Waele'a, wyznaczono pole powierzchni histerezy tiksotropii, a także oszacowano stopień odbudowy struktury badanych kleików skrobiowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że analizowane skrobie różniły się między sobą właściwościami fizykochemicznymi. Największą zdolność wiązania wody wykazywała skrobia Clearam, a najmniejszą skrobia – C*Tex. Z kolei największą rozpuszczalnością w wodzie charakteryzował się preparat Pregeflo, a najmniejszą - skrobia Clearam. Spośród badanych układów, mieszanina skrobi Clearam i C*Tex rozpuszczała się w wodzie najłatwiej. Wszystkie badane preparaty i ich układy uzyskiwały maksymalne wartości zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie dopiero w temperaturze 80 °C. Analizowane żele wykazywały bardzo dobrą stabilność podczas przechowywania w temperaturze 6 °C. W badanym okresie przechowywania żeli nie zaobserwowano zjawiska retrogradacji oraz nie stwierdzono objawów synerezy. Zaobserwowano znaczne różnice charakterystyki kleikowania badanych preparatów. Skrobia Pregeflo kleikowała już w temperaturze 25 °C. Niską temperaturę kleikowania oraz niską temperaturę przy maksimum lepkości wykazał także preparat Clearam. Skrobia Clearam wykazała ponad dwukrotnie większą lepkość maksymalną w porównaniu z pozostałymi preparatami. Wszystkie skrobie charakteryzowały się bardzo dobrą odpornością na ogrzewanie. Po ochłodzeniu uzyskiwały lepkość równą lub większą od wartości maksymalnej. Kleiki badanych skrobi wykazywały właściwości płynów nieniu-tonowskich rozrzedzanych ścinaniem, granicę płynięcia oraz zjawisko tiksotropii. Stwierdzono występowanie interakcji w układach skrobi Clearam i C*Tex oraz Clearam i Pregeflo, które objawiały się powstaniem struktury bardziej odpornej na ścinanie. Stopień odbudowy struktury wszystkich kleików skrobiowych wynosił od 70,1 % (w przypadku preparatu Pregeflo) do 96,2 % (skrobia C*Tex).

Mgr inż. P. Krysińska, dr inż. D. Gałkowska, prof. dr hab. T. Fortuna, Katedra Analizy i Oceny Jakości Żywności, Wydz. Technologii Żywności, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, ul. Balicka 122, 30-149 Kraków

Słowa kluczowe: skrobia kukurydzy woskowej, skrobia modyfikowana chemicznie, właściwości fizykochemiczne

Wprowadzenie

Skrobia jest bardzo ważnym, szeroko dostępnym i stosunkowo tanim składnikiem pożywienia człowieka. Wykorzystywana jest głównie jako środek zagęszczający, stabilizujący i teksturotwórczy w produkcji spożywczej. Otrzymuje się ją przede wszystkim z kukurydzy, kukurydzy woskowej, tapioki, ziemniaków, a także pszenicy i ryżu [26, 30]. Często wykorzystuje się skrobię w naturalnej postaci, jednak z uwagi na jej ograniczoną stabilność reologiczną poddaje się ją różnorodnym modyfikacjom, otrzymując preparaty skrobi modyfikowanych [7, 22, 27]. Dzięki zastosowaniu tych skrobi do produkcji żywności można uzyskać szeroką listę produktów spożywczych, których właściwości reologiczne oraz sensoryczne zależą od zastosowanego preparatu skrobiowego. Skrobie najczęściej modyfikuje się metodami chemicznymi, fizycznymi, enzymatycznymi oraz ich kombinacjami. Modyfikacje chemiczne obejmują głównie sieciowanie i stabilizowanie. Proces sieciowania skrobi polega na wprowadzeniu do struktury chemicznej skrobi dodatkowych usztywniających ją wiązań poprzecznych, pochodzących od reagentów takich, jak kwas adypinowy czy trimetafosforan sodu [26, 30, 31]. Tak powstałe kleiki mają strukturę bardziej odporną na warunki termiczne, siły ścinające czy niskie pH. Z kolei proces stabilizacji polega na wprowadzeniu do struktury skrobi podstawników, np. grup estrowych, które uniemożliwiają bliskie i równoległe ułożenie łańcuchów skrobiowych. Dzięki temu zabiegowi otrzymane skrobie charakteryzują się doskonałą odpornością na retrogradację i synerezę w fazie chłodzenia oraz w procesie zamrażania i rozmrażania kleiku, obniżoną temperaturą kleikowania oraz zwiększoną lepkością kleików, a także dużą ich przejrzystością [17, 19, 23, 31].

Do najczęściej stosowanych w przemyśle spożywczym preparatów skrobi modyfikowanych chemicznie zalicza się acetylowany adypinian diskrobiowy (E 1422) oraz hydroksypropylowany fosforan diskrobiowy (E 1442). Powyższe skrobie, w zależności od stopnia podstawienia, charakteryzują się zróżnicowanymi właściwościami, np. jedne rozpuszczają się w zimnej wodzie, inne wymagają do tego celu podgrzania, niektóre mają dużą odporność na wysoką temperaturę (powyżej 100 °C) inne tej odporności nie wykazują [5, 13, 14, 15, 31].

Hydroksypropyloskrobie stosowane są głównie do poprawy tekstury makaronów i nadzień owocowych do ciast, a także jako zagęstnik produktów spożywczych [14]. Mogą także zastępować droższą pektynę i mączkę chleba świętojańskiego w produkcji przetworów mlecznych z owocami [5]. Skrobie acetylowane natomiast świetnie sprawdzają się do otrzymywania produktów mrożonych, do produkcji makaronów

tradycyjnych oraz produktów typu instant [23, 30]. Skrobie podwójnie modyfikowane przez sieciowanie i stabilizowanie (hydroksypropylowany fosforan diskrobiowy, acetylowany adypinian diskrobiowy) mają wyjątkowe właściwości. Zapewniają stabilność w kwaśnym środowisku, są odporne na wysoką temperaturę oraz mechaniczne niszczenie, wolniej retrogradują podczas przechowywania produktów spożywczych. Są powszechnie stosowane w sosach sałatkowych, konserwach owocowych, warzywnych i mięsnych oraz do produktów mrożonych i deserów mlecznych. Stosuje się je także w przemyśle ciastkarskim do nadzień, a także do pieczywa oraz wielu dań gotowych [14, 21, 22, 26].

Właściwości kleików skrobiowych zależą zarówno od rodzaju i stopnia podstawienia grupami funkcyjnymi, jak i od pochodzenia botanicznego skrobi. Skrobia kukurydzy woskowej zbudowana jest głównie z mocno rozgałęzionej amylopektyny, z tego względu charakteryzuje się niską podatnością na retrogradację i synerzę [16, 28].

Istnieje szereg doniesień dotyczących wpływu wybranych hydrokoloidów polisacharydowych na kleiki skrobiowe w celu określenia synergistycznego bądź antagonistycznego działania pomiędzy tymi składnikami [1, 6, 12, 24, 25]. Brakuje natomiast informacji na temat interakcji pomiędzy układami dwóch różnych skrobi.

Celem niniejszej pracy była ocena wybranych właściwości fizykochemicznych skrobi modyfikowanych otrzymanych z kukurydzy woskowej, badanych oddzielnie oraz w układach mieszanin z innymi skrobiami z kukurydzy woskowej w stosunku 1:1.

Materiał metody badań

Materiał badawczy stanowiły następujące handlowe preparaty skrobi kukurydzianej woskowej: Clearam CR 0820 (hydroksypropylowany fosforan diskrobiowy – E 1442), wstępnie skleikowana, rozpuszczalna w zimnej wodzie – skrobia Pregeflo CH 20 (acetylowany adypinian diskrobiowy – E 1422) firmy Roquette oraz C*Tex 06214 (acetylowany adypinian diskrobiowy – E 1422) firmy Cerestar. W badaniach użyto także mieszanin powyższych skrobi w stosunku 1:1 (Clearam+Pregeflo, Clearam+C*Tex oraz Pregeflo+C*Tex).

Wykonywano następujące badania skrobi:

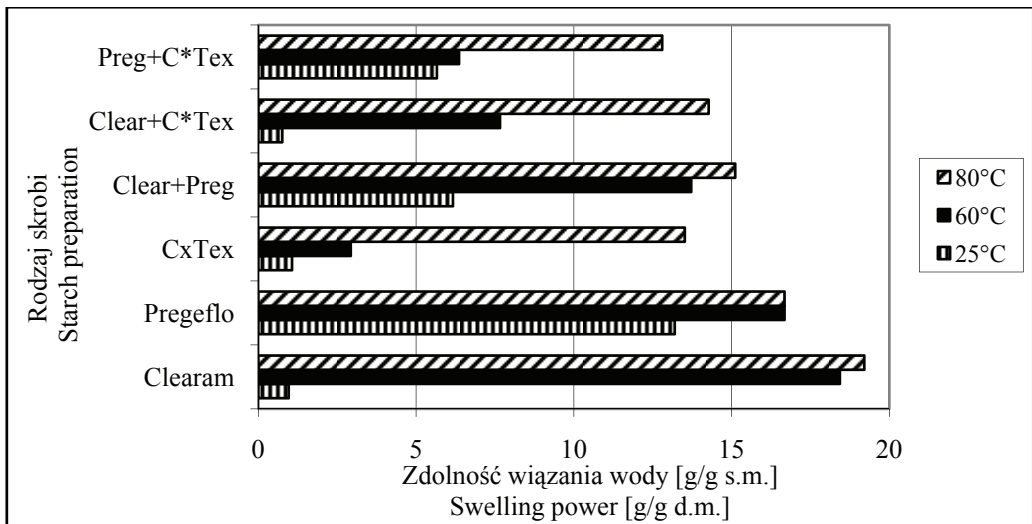
- zdolność wiązania wody [g/g s.m.] i rozpuszczalność w wodzie [%], w temp. 20, 60 i 80 °C metodą Leacha [20];
- stopień retrogradacji 2 % (m/m) wodnych dyspersji skrobiowych metodą turbidymetryczną wg Jacobson i wsp. [10];
- stopień synerzy wodnych dyspersji skrobiowych wg Kaur i wsp. [11] z niewielką modyfikacją własną. Wodne 2 % (m/m) dyspersje skrobiowe ogrzewano do temp. 95 °C przez 30 min, następnie chłodzono do temp. pokojowej. Próbkę przechowywano w chłodziarce w temp. 6 °C, badając je w 1., 2., 3., 4., 7. i 9. dniu. Synerzę

- oznaczano jako procent wody wydzielonej z próbki podczas wirowania z prędkością 5400 obr./min przez 15 min;
- charakterystykę kleikowania 7 % (m/v) wodnych dyspersji skrobiowych przy użyciu Micro Visco-Amylo-Graphu (Brabender). Próbkę ogrzewano, ciągle mieszając z prędkością 75 obr./min od temp. 25 do 95 °C, następnie przetrzymywano ją w tej temperaturze przez 20 min, w dalszym etapie próbkę chłodzono do 50 °C i przetrzymywano w tej temperaturze również przez 20 min. Wzrost temperatury od 25 do 95 °C oraz jej spadek do 50 °C zachodził z prędkością 7,5 °C/min;
 - krzywe płynięcia badanych skrobi w temp. 50 °C – oznaczenie prowadzono w reometrze rotacyjnym Rheolab MC1 (Physica Meßtechnik GmbH, Niemcy), stosując jako element pomiarowy współosiowe cylindry (średnica zewnętrzna - 27,12 mm, średnica wewnętrzna - 25 mm). Kleiki skrobiowe o stężeniu 5 % (m/m) przygotowywano, mieszając próbki z prędkością 300 obr./min przez 30 min w temp. 95 °C. Następnie kleiki umieszczano w elemencie pomiarowym reometru, gdzie ulegały schłodzeniu do temperatury pomiaru. Krzywe płynięcia wyznaczano stosując następujący model: wzrost prędkości ścinania od 1 do 300 s⁻¹ w ciągu 10 min, następnie stała prędkość ścinania 300 s⁻¹ przez 2 min, a po tym czasie zmniejszenie prędkości ścinania od 300 do 1 s⁻¹ również w ciągu 10 min. Otrzymane krzywe płynięcia opisano modelem Herschel-Bulkleya oraz Ostwalda de Waele'a oraz wyznaczono pole powierzchni pętli histerezy tiksotropii;
 - test na oznaczenie zdolności do odbudowy struktury w czasie prowadzono w reometrze rotacyjnym Rheolab MC1 według metodyki Achayuthakan i Suphantharika [1], z niewielką modyfikacją własną. Kleiki skrobiowe o stężeniu 5 % (m/m) poddawano działaniu stałej prędkości ścinania 1 s⁻¹ przez 3 min (etap pierwszy), następnie stosowano silne ścinanie z prędkością 500 s⁻¹ również przez 3 min (etap drugi), na koniec obserwowano zdolność odbudowy zniszczonej struktury kleików w ciągu 10 min, stosując stałe ścinanie z prędkością 1 s⁻¹ (etap trzeci). Stopień odbudowy struktury wyrażano w procentach, jako stosunek lepkości pozornej zmierzonej podczas ostatnich 90 s etapu trzeciego do wartości lepkości w pierwszych 90 s etapu pierwszego.

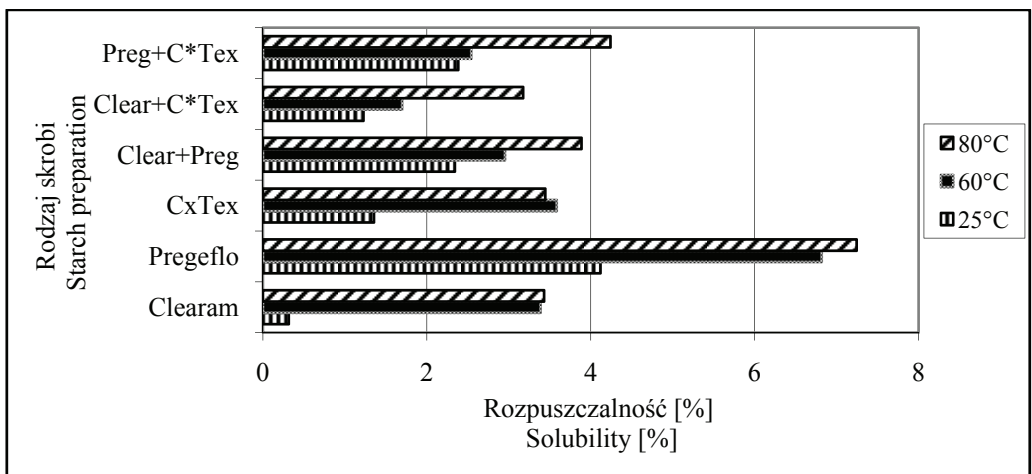
Wyniki i dyskusja

Na rys. 1. i 2. zamieszczono wyniki pomiarów zdolności wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie badanych skrobi w temp. 20, 60 i 80 °C. Zdolność wiązania wody przez skrobie i ich mieszaniny różniła się znacznie. Największą zdolnością wiązania wody charakteryzowała się skrobia Clearam [E 1442]. Grupy hydroksypropylo- we (z natury hydrofilowe), po wprowadzeniu do granulek skrobiowych, rozluźniają ich wewnętrzną strukturę zwiększając zdolność wiązania wody przez te skrobie [15, 17].

Nieznacznie mniejszą zdolność wiązania wody niż skrobia Clearam [E 1442] wykazywał preparat Pregeflo [E 1422]. Pozostałe preparaty wiązały wodę w znacznym stopniu dopiero w temperaturze 80 °C.



Rys. 1. Charakterystyka zdolności wiązania wody przez skrobie modyfikowane z kukurydzy woskowej.
 Fig. 1. Profile of swelling power of waxy maize modified starches.

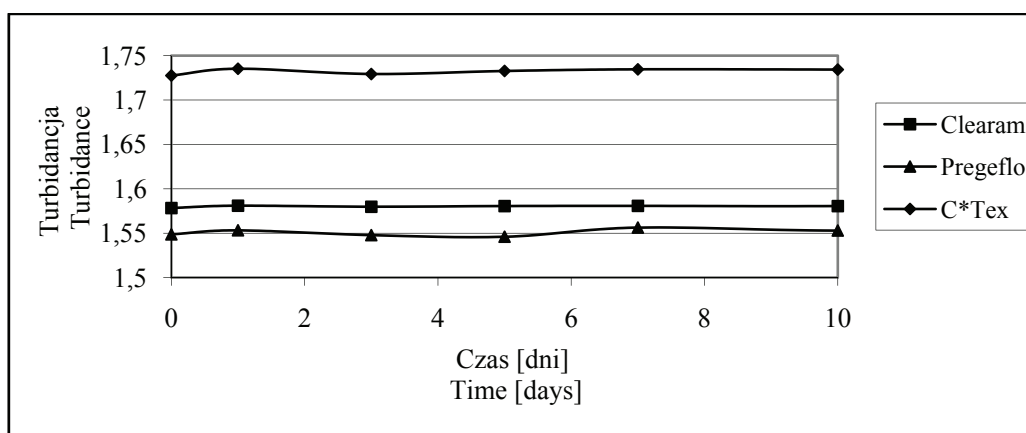


Rys. 2. Rozpuszczalność w wodzie skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej.
 Fig. 2. Solubility in water of waxy maize modified starches.

Około dwukrotnie wyższą rozpuszczalność w stosunku do pozostałych skrobi wykazywał preparat Pregeflo [E 1422] (rys. 2). Jest to skrobia typu „instant”, która poprzez wstępne kleikowanie uzyskała zdolność rozpuszczania (pęcznienia) na zimno. Maksymalną rozpuszczalność skrobia ta osiągała w temp. 80 °C. Najmniejszą rozpuszczalność miały skrobie Clearam [E 1442] oraz C*Tex [E 1422] oraz mieszanina tych dwóch skrobi. Uzyskane wyniki świadczą o stabilności tych skrobi i odporności na oddziaływanie z cząsteczkami wody na skutek ogrzewania. Powyższe zachowanie skrobi znajduje potwierdzenie w danych literaturowych [5, 11, 15].

Fizykochemiczne właściwości skrobi, takie jak rozpuszczalność oraz zdolność wiązania wody, ściśle zależą od rodzaju i stopnia modyfikacji chemicznej. Proces hydroksypropylacji powoduje wzrost hydrofilowości, a co za tym idzie zwiększenie powinowactwa skrobi do wody, podczas gdy sieciowanie (w zależności od rodzaju czynnika sieciującego i stopnia sieciowania) zmniejsza zwykle tę właściwość. Przy bardzo wysokim stopniu usieciowania skrobia staje się całkowicie nierozpuszczalna [9, 15, 17, 26].

Na rys. 3. zamieszczono dane dotyczące retrogradacji badanych preparatów. Retrogradacja skrobi w zastosowaniu spożywczym jest zjawiskiem niepożądanym, ponieważ powoduje niekorzystne zmiany tekstury i konsystencji produktów.



Rys. 3. Retrogradacja 2 % (m/m) kleików podczas przechowywania w temperaturze 6 °C.

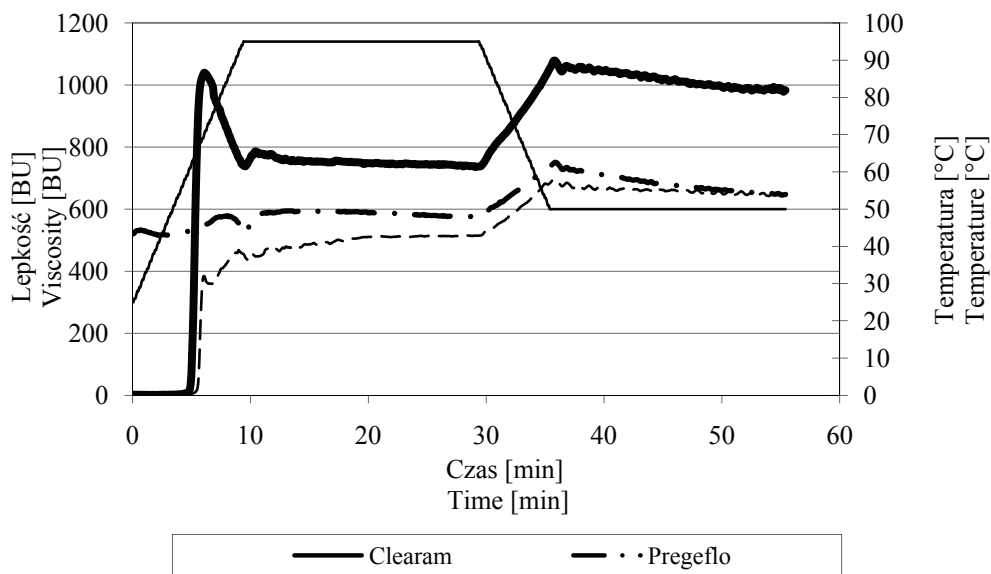
Fig. 3. Retrogradation of 2 % (w/w) starch pastes during storage at 6 °C.

Retrogradacja żelu zachodzi najsilniej i najszybciej w niskiej temperaturze (lecz powyżej temperatury zamrażania) oraz w skrobiach z dużą zawartością nierozpuszczalnej amylozy, która ulega wytrąceniu z roztworu już po kilku godzinach przechowywania chłodniczego. Kleiki i żele mętnieją, maleje ich lepkość, a na powierzchni żelu pojawia się niezwiązana woda. Skrobie z kukurydzy woskowej zawierają głównie

amylopektynę, która również, choć dużo wolniej, wpływa na wzrost sztywności starzejącego się żelu [3, 13, 27].

Badane żele skrobi acetylowanych i hydroksypropylowanych z kukurydzy woskowej praktycznie nie wykazały retrogradacji w trakcie 21 dni przechowywania w temp. 6°C, co znajduje potwierdzenie w danych literaturowych [9, 11, 15, 17, 28]. Żele skrobiowe nie wykazały również zjawiska synerezy podczas ich dziewięciodniowego przechowywania chłodniczego. Podstawienie grup hydroksylowych grupami acetylowymi i hydroksypropylowymi powoduje powstanie uporządkowanej struktury, która uniemożliwia równoległe i bliskie ustawienie się łańcuchów skrobiowych. Zawartość tych grup przyczynia się ponadto do zatrzymywania wody w cząsteczkach skrobi i opóźnienia krystalizacji amylopektyny. Dzięki tym zabiegom ogranicza się proces retrogradacji i wynikającą z niego synerezę [17, 21, 26, 28].

Przebieg krzywych kleikowania badanych preparatów skrobi kukurydzy woskowej przedstawiono na rys. 4., a parametry tego procesu zestawiono w tab. 1.



Rys. 4. Krzywe kleikowania 7 % wodnych dyspersji skrobi modyfikowanych.

Fig. 4. Pasting curves of 7 % water dispersion of modified starches.

Preparat Pregeflo [E 1422] kleikował już w temp. 25 °C. Proces ogrzewania w temp. 95 °C przez 20 min, a następnie chłodzenie tego kleiku do temp. 50 °C wywołało dalszy wzrost jego lepkości (η), która nieznacznie zmniejszyła się przy przetrzymywaniu kleiku w tej temp. przez 20 min. Świadczy to o bardzo dobrej stabilności

Tabela 1

Parametry modeli reologicznych opisujących krzywe płynięcia kleików modyfikowanych skrobi z kukurydzy woskowej oraz ich mieszanin.

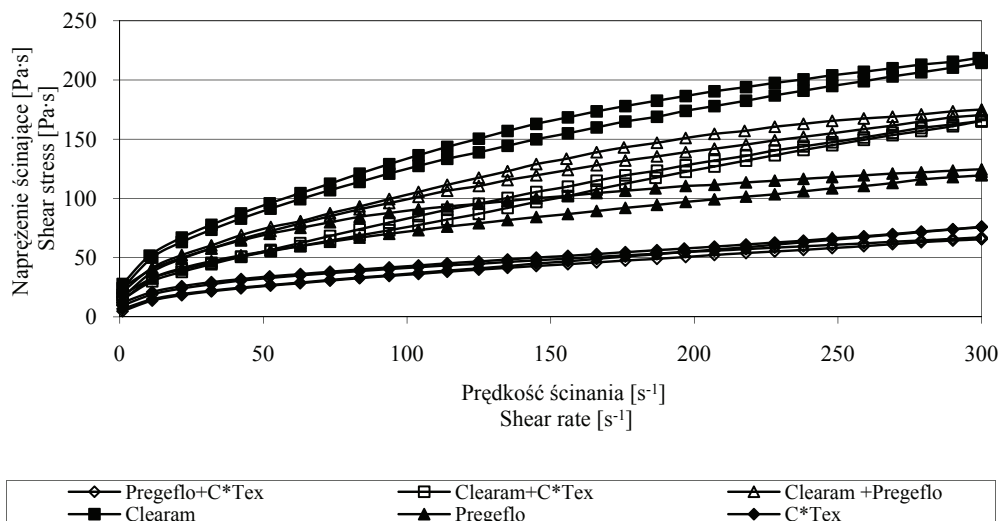
Parameters of rheological models describing flow curves of modified starch pastes of waxy maize and of their systems.

Nazwa preparatu Name of starch preparation	Model Herschel-Bulkleya Herschel-Bulkley model				Model Ostwalda de Waele'a Ostwald de Waele model			
	τ_0 [Pa]	K [Pa·s ⁿ]	n	R ²	H.A. [Pa/s·ml]	K [Pa·s ⁿ]	n	R ²
Clearam	18,58	9,07	0,55	0,9979	152,60	21,88	0,40	0,9924
Pregeflo	2,60	13,83	0,35	0,9998	153,99	15,95	0,33	0,9995
C*Tex	9,64	2,89	0,54	0,9952	74,60	9,67	0,34	0,9738
Clearam+Pregeflo	14,97	6,29	0,58	0,9974	123,99	16,37	0,41	0,9894
Clearam+C*Tex	17,83	1,79	0,77	0,9977	-68,62	11,91	0,44	0,9552
Pregeflo+C*Tex	5,90	4,33	0,47	0,9989	74,01	8,70	0,35	0,9909
NIR _{0,05} LSD _{0,05}	2,84	1,63	0,06	-	45,03	1,59	0,01	-

preparatu Pregeflo na działanie wysokiej temperatury. Niską temperaturę kleikowania oraz temperaturę przy maksimum lepkości wykazał preparat Clearam (E 1442). Parametry kleikowania tej skrobi mieściły się w zakresie danych literaturowych dotyczących skrobi hydroksypropylowanych [4, 14, 15, 17]. Stwierdzono obniżenie wartości tych temperatur w stosunku do naturalnej skrobi z kukurydzy woskowej. Skrobia Clearam wykazała ponad dwukrotnie wyższą lepkość maksymalną w porównaniu z pozostałymi badanymi preparatami. Lepkość obniżyła się o około 30 % w temp. 95 °C, lecz podczas ogrzewania skrobi przez 20 min w tej temperaturze nie stwierdzono dalszych zmian lepkości. W fazie chłodzenia skrobia odzyskała natychmiast swoją maksymalną lepkość, co świadczy o dużej stabilności tego preparatu pod wpływem silnego ogrzewania. Z kolei preparat C*Tex [E 1422] wykazywał wartość lepkości maksymalnej zbliżoną do tej, którą uzyskał preparat Pregeflo [E 1422]. Lepkość skrobi C*Tex zmniejszyła się w temp. 95°C w małym stopniu, a następnie wzrosła nieznacznie podczas przetrzymywania w tej temperaturze przez 20 min. Wartość lepkości wykazała dalszą tendencję wzrostową w czasie dwudziestominutowego przetrzymywania kleiku w temp. 50 °C i ostatecznie osiągnęła poziom lepkości preparatu Pregeflo. Temperatura kleikowania tej skrobi była typowa dla acetylowanego adypinianu diskrobiowego, a także dla skrobi natywnych, co znajduje potwierdzenie w literaturze [2, 4, 5].

Wszystkie badane skrobie należą do skrobi sieciowanych i stabilizowanych, stąd wynika ich duża odporność na silne ogrzewanie oraz na siły mechaniczne towarzyszące temu procesowi. Pozwala to na szerokie zastosowanie tych skrobi w procesach cieplnych, np. pasteryzacji.

Krzywe płynięcia badanych preparatów skrobiowych i ich układów przedstawiono na rys. 5. Zarówno przebieg krzywych kleikowania, jak i parametry zastosowanych modeli reologicznych (tab. 1) świadczą, że w zakresie analizowanych prędkości ścinania badane preparaty różniły się pomiędzy sobą. Wszystkie skrobie wykazywały charakter cieczy nieniutonowskich rozrzedzanych ścinaniem, granicę płynięcia oraz zjawisko tiksotropii.



Rys. 5. Krzywe płynięcia 5 % kleików skrobi modyfikowanych kukurydzy woskowej.

Fig. 5. Flow curves of 5 % pastes of modified waxy maize starches.

Kleiki preparatów skrobi kukurydzy woskowej wykazywały zjawisko tiksotropii. Największym polem powierzchni pętli histerezy (H.A.) charakteryzowały się kleiki skrobi Clearam [E 1442] oraz Pregeflo [E 1422], a także mieszanina powyższych skrobi. Właściwość tę skrobie zawdzięczały swojej strukturze stabilizowanej przez dodatkowe wiązania sieciujące, które wpływają na wzrost oporności układu podczas ścinania [2, 32]. Kleik skrobi C*Tex (E 1422) miał podobną wartość pola powierzchni histerezy, jak otrzymany z kombinacji skrobi Pregeflo i C*Tex. Układ skrobi Clearam i C*Tex wykazywał zjawisko przeciwne do tiksotropii i w zakresie naprężeń od około 50 do 165 Pa przyjmował ujemną wartość pola powierzchni histerezy tiksotropii – w konsekwencji obserwowano zagęszczanie ścinaniem. Antytiksotropowy charakter

modyfikowanych preparatów skrobi kukurydzy woskowej jest zjawiskiem częstym w kleikach skrobiowych i jest szeroko opisany w literaturze [8, 25, 28, 29].

Przedstawione w tab. 1. współczynniki determinacji R^2 świadczą o dobrym dopasowaniu obydwu modeli do wyników pomiaru, przy czym nieznacznie lepszym współczynnikiem determinacji charakteryzował się model Herschel-Bulkleya.

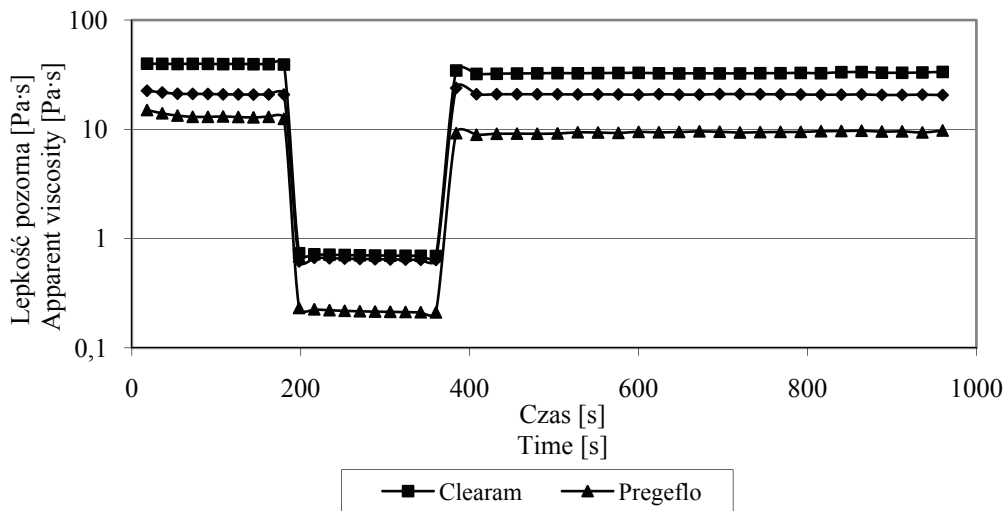
Najwyższymi wartościami granicy płynięcia (τ_0) w analizowanym zakresie prędkości ścinania charakteryzował się kleik otrzymany z preparatu Clearam (E 1442) oraz konfiguracji tej skrobi ze skrobią C*Tex (E 1422) oraz Pregeflo (E 1422). Wystąpiły tu wyraźne interakcje pomiędzy tymi preparatami prowadzące do powstania bardziej odpornej na ścinanie struktury skrobi w układach mieszanin niż badanych oddzielnie. Sieciowanie skrobi przez wprowadzenie tlenu propylenu wpływa na wzrost granicy płynięcia, a co za tym idzie na zwiększenie stabilności na siły mechaniczne oraz ogrzewanie [26].

W modelu Herschel-Bulkleya największą wartością współczynnika konsystencji K (który jest miarą lepkości skrobi) charakteryzowały się kleiki skrobi Pregeflo oraz Clearam. Pozostałe kleiki wykazywały kilkukrotnie niższe wartości tego współczynnika, co świadczy o ich mniejszej lepkości. Najwyższą wartością wskaźnika płynięcia (n) charakteryzował się układ skrobi Clearam i C*Tex (co świadczy, że mieszanina ta wykazywała dużą odporność na rozrzedzanie przez siły ścinające), a najniższą skrobia Pregeflo.

Test odbudowy struktury został wykonany w celu zbadania zdolności badanych skrobi oraz ich mieszanin do odzyskania pierwotnej struktury po jej uprzednim zniszczeniu. Obserwowano w jakim procencie nastąpiła odbudowa struktury próbek kleików skrobiowych w ciągu 10 min ścinania z prędkością 1 s^{-1} po wcześniejszym poddaniu próbek niszczącemu działaniu silnego ścinania z prędkością 500 s^{-1} . Na rys. 6. i 7. zilustrowano profil lepkości badanych próbek w funkcji czasu, natomiast procent odbudowy struktury, obliczony na podstawie pierwotnej lepkości, zamieszczono w tab. 2.

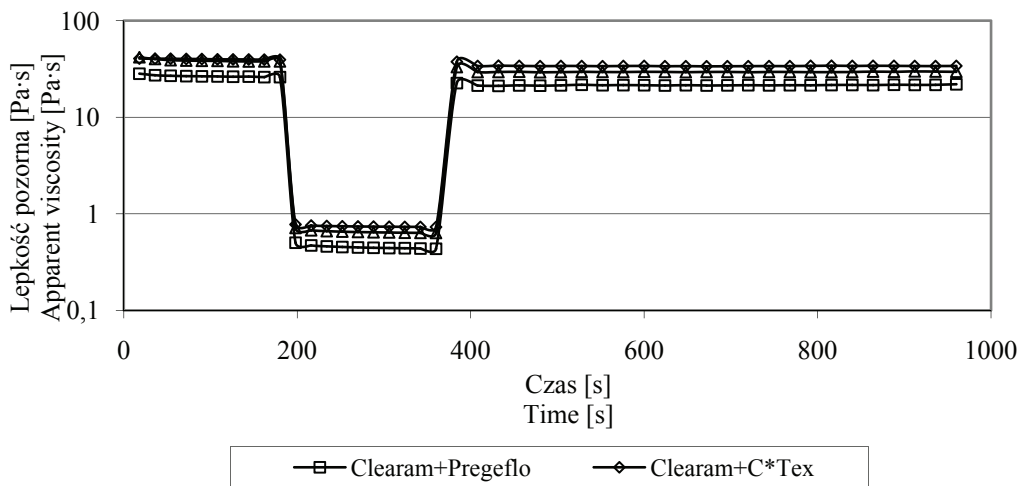
Analiza właściwości tiksotropowych badanych produktów przy zmiennej prędkości ścinania wykazała, że spośród analizowanych skrobi najszybciej strukturę odzyskał kleik skrobi C*Tex [E 1422]. Już po 10 min stałego ścinania z prędkością 1 s^{-1} kleik odbudował swoją strukturę aż w 96,2 %. Koreluje to ściśle z niewielkim polem powierzchni histerezy tiksotropii jaki wykazała ta skrobia (tab. 2). Skrobia C*Tex charakteryzowała się najbardziej sztywną i elastyczną strukturą w porównaniu z pozostałymi badanymi skrobiami. Znajduje to potwierdzenie w literaturze [1].

Drugą z kolei skrobią o dużej zdolności do odzyskiwania pierwotnej struktury była skrobia Clearam [E 1442], następnie mieszanina skrobi Clearam i Pregeflo oraz Clearam i C*Tex. Mieszanina skrobi Pregeflo i C*Tex wykazała nieznacznie mniejsze właściwości tiksotropowe, ale większe niż skrobia Pregeflo [E 1422] badana oddzielnie.



Rys. 7. Krzywe charakteryzujące zdolność odbudowy struktury skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej w czasie.

Fig. 7. Curves characterizing the time-dependent reconstruction capacity of structure of modified waxy maize starches.



Rys. 8. Krzywe charakteryzujące zdolność odbudowy struktury układów skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej.

Fig. 8. Curves characterizing the time-dependent reconstruction capacity of structure of modified waxy maize starch systems.

Tabela 2

Zdolność odbudowy struktury kleików skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej, mierzonej w temp. 25 °C, determinowana rodzajem skrobi.

Kind of starch-depending reconstruction capacity of structure of modified waxy maize starch pastes measured at a temperature of 25 °C.

Nazwa skrobi Name of starch preparation	Procent odbudowy struktury kleików skrobiowych po czasie 10 min [%] The percentage of structural recovery for each starch paste after 10 minutes [%]
Clearam	83,5
Pregeflo	70,1
C*Tex	96,2
Clearam+Pregeflo	80,0
Clearam+C*Tex	83,9
Pregeflo+C*Tex	74,9

Wnioski

1. Największą zdolność wiązania wody wykazywała skrobia Clearam (hydroksypropylowany fosforan diskrobiowy – E 1442), a najmniejszą skrobia – C*Tex (acetylowany adypinian diskrobiowy – E 1422). Z kolei największą rozpuszczalnością w wodzie charakteryzował się pęczniący na zimno preparat Pregeflo (acetylowany adypinian diskrobiowy – E 1422), a najmniejszą - skrobia Clearam. Spośród badanych układów mieszanina skrobi Clearam i C*Tex rozpuszczała się w wodzie najslabiej. Wszystkie badane preparaty i układy mieszanin wykazywały maksymalną zdolność wiązania wody i rozpuszczalności w wodzie dopiero w temperaturze 80 °C.
2. Żele badanych skrobi wykazywały bardzo dobrą stabilność podczas przechowywania w temperaturze 6 °C. W badanym okresie nie zaobserwowano zjawiska retrogradacji oraz nie stwierdzono objawów synerezy.
3. Zaobserwowano duże różnice w charakterystyce kleikowania badanych kleików. Skrobia Pregeflo kleikowała już w temperaturze 25 °C. Niską temperaturę kleikowania oraz temperaturę przy maksimum lepkości wykazał także preparat Clearam. Skrobia Clearam wykazała ponad dwukrotnie większą maksymalną lepkość w porównaniu z pozostałymi preparatami. Wszystkie skrobie charakteryzowały się bardzo dobrą odpornością na ogrzewanie. Po ochłodzeniu uzyskiwały lepkość równą lub wyższą od wartości maksymalnej.
4. Kleiki badanych skrobi wykazywały właściwości płynów nieniuonowskich rozrzedzanych ścinaniem, granicę płynięcia oraz zjawisko tiksotropii.

5. Stwierdzono występowanie interakcji w układach skrobi Clearam i C*Tex oraz Clearam i Pregeflo, które objawiały się powstaniem struktury bardziej odpornej na ścinanie.
6. Stopień odbudowy struktury wszystkich kleików skrobiowych wynosił od 70,1 % (preparat Pregeflo) do 96,2 % (skrobia C*Tex).

Praca była prezentowana podczas XIII Sesji Sekcji Młodej Kadry Naukowej PTTŻ, Łódź, 28 – 29 maja 2008 r.

Literatura

- [1] Achayuthakan P., Suphantharika M.: Pasting and rheological properties of waxy corn starch as affected by guar gum and xanthan gum. *Carbohydr. Polym.*, 2008, **71**, 9-17.
- [2] Fortuna T., Gałkowska D., Juszcak L.: Porównanie właściwości reologicznych wybranych preparatów skrobi modyfikowanej. *Acta Scientiarum Polonorum, Technol. Aliment.*, 2004, **3 (1)**, 21-32.
- [3] Fortuna T., Juszcak L.: Retrogradacja skrobi rozsegregowanych pod względem wielkości ziaren. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1998, **342**, 31-39.
- [4] Fortuna T., Juszcak L.: Wybrane właściwości skrobi różnego pochodzenia. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 2000, **367**, 39-50.
- [5] Fortuna T., Juszcak L., Sobolewska J., Bury M.: Właściwości fizykochemiczne skrobi modyfikowanych firmy National Starch & Chemical. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1999, **360**, 67-75.
- [6] Gibiński M., Kowalski S., Sady M., Krawontka J., Tomasik P., Sikora M.: Thickening of sweet and sour sauces with various polysaccharide combinations. *J. Food Eng.*, 2006, **75**, 407-414.
- [7] Golachowski A.: Stosowanie skrobi i jej przetworów w przemyśle spożywczym. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie*, 1998, **328**, 117-124.
- [8] Härröd M.: Time-dependent flow behavior of starch pastes with food process applications. *J. Food Process Eng.*, 1989, **11**, 297-309.
- [9] Hung P.V., Morita N.: Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules. *Carbohydr. Polym.*, 2005, **59 (2)**, 239-246.
- [10] Jacobson M.R., Obanni M., Bemiller J.N.: Retrogradation of starches from different botanical sources. *Cereal Chem.*, 1997, **74**, 511-518.
- [11] Kaur L., Singh N., Singh J.: Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **55**, 211-223.
- [12] Khondkar D., Tester R.F., Hudson N., Karkalas J., Morrow J.: Rheological behaviour of uncross-linked and cross-linked gelatinised waxy maize starch with pectin gels. *Food Hydrocolloids*, 2007, **21 (8)**, 1296-1301.
- [13] Leszczyński W.: Zastosowanie skrobi modyfikowanych w przemyśle spożywczym (cz. I). *Przegl. Piek. Cuk.*, 2006, **5**, 54-57.
- [14] Leszczyński W.: Skrobie chemicznie modyfikowane. *Przegl. Piek. Cuk.*, 2006, **6**, 6-8.
- [15] Liu H., Ramsden L., Corke H.: Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated ae, wx, and normal maize starch. *Carbohydr. Polym.*, 1999, **40**, 175-182.
- [16] Nguyen Q.D., Jensen C.T.B., Kristensen P.G.: Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chem. Eng. J.*, 1998, **70**, 165-171.
- [17] Pal J., Singhal R.S., Kulkarni P.R.: Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. *Carbohydr. Polym.*, 2002, **48**, 49-53.

- [18] Parker R., Ring S.G.: Aspects of the physical chemistry of starch. *J. Cereal Sci.*, 2001, **34**, 1-17.
- [19] Reddy I, Seib P.A.: Modified waxy wheat starch compared to modified waxy corn starch. *J. Cereal Sci.*, 2000, **31**, 25-39.
- [20] Richter M., Augustat S., Schierbaum F. *Ausgewählte Methoden der Stärkechemie*. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1968, pp. 110-112.
- [21] Sajilata M.G., Singhal R.S.: Specialty starches for snack foods. *Carbohydr. Polym.*, 2005, **10**, 131-151.
- [22] Schube V., Kaliszan E., Ratusz K.: Skrobie modyfikowane we wsadach owocowych, majonezach, dresingach. *Przem. Spoż.*, 2003, **3**, 22-26.
- [23] Shon K-J., Yoo B.: Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. *Starch*, 2006, **58**, 177-185.
- [24] Sikora M, Juszczak L., Sady M, Krawontka J.: Use of starch/xanthan gum combinations as thickeners of cocoa syrups. *Food*, 2003, **47**, 106-113.
- [25] Sikora M., Kowalski S.: Interakcje skrobi różnego pochodzenia botanicznego z hydrokoloidami polisacharydowymi. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2003, **1**, 40-55.
- [26] Singh J., Kaur L., McCarthy O.J.: Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-a review. *Food Hydrocolloids*, 2007, **21 (1)**, 1-22.
- [27] Sodhi N.S., Singh N.: Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.*, 2005, **70 (1)**, 117-127.
- [28] Sitkiewicz I., Denech S.: Właściwości reologiczne oraz retrogradacja wybranych skrobi modyfikowanych z kukurydzy woskowej. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2006, **1 (46)**, 143-151.
- [29] Tattiyakul J., Rao M.A.: Rheological behavior of cross-linked waxy maize starch dispersions during and after heating. *Carbohydr. Polym.*, 2000, **43**, 215-222.
- [30] Walkowski A., Lewandowicz G.: Skrobie modyfikowane właściwości technologiczne i zakres stosowania. *Przem. Spoż.*, 2004, **5**, 49-51.
- [31] Walkowski A., Olesienkiewicz A.: Kryteria doboru skrobi modyfikowanych w przetwórstwie żywności. *Przem. Spoż.*, 2005, **8**, 54-57.
- [32] Wurzburg O.B.: *Modified starches: properties and uses*. Boca Raton, Florida, CRC Press Inc., 1986.

PROFILE OF MODIFIED WAXY MAIZE STARCH SYSTEMS

S u m m a r y

The objective of this paper was to evaluate some selected physicochemical properties of modified waxy maize starch investigated individually and, also, in mixtures.

The investigations comprised three preparations of waxy maize starch and their mixtures in 1:1 ratio, namely Clearam, Pregeflo, and C*Tex. The physicochemical properties of the starches and their mixtures were investigated. The swelling power and solubility in water at 20, 60 and 80 °C, as well as the retrogradation degree, and syneresis were determined. Additionally, the pasting profile of 7 % starch - water dispersions was analysed. The rheological properties of 5 % starch pastes were investigated in a rotational rheometer with co-axial cylinders applied as a measuring element. The flow curves of the starch pastes were plotted and described by Herschel-Bulkley and Ostwald de Waele models. The area of thixotropy hysteresis loop and the reconstruction degree of structure of the starch pastes investigated were also calculated.

Based on the investigations accomplished, it was concluded that the starches studied differed in their physicochemical properties. The highest swelling power exhibited the Clearam starch, whereas C*Tex - the lowest. The Pregeflo preparation was characterized by the highest solubility in water, whereas the

Clearam starch showed the lowest solubility level. Among all the tested mixtures, Clearam and C*Tex had the poorest solubility in water. All the starch preparations and their systems achieved their maximum swelling power and solubility in water only at a temperature of 80 °C. The gels analysed showed a very good stability during the storage at 6 °C. There were no retrogradation phenomena nor syneresis symptoms during the storage period under investigation. Significant differences in the profile of pasting of the preparations analysed were found. The Pregeflo starch pasted already at a temperature of 25 °C. The Clearam preparation exhibited both the low pasting temperature and the low peak viscosity temperature. The Clearam starch had a maximum viscosity value that was twice as high as the viscosity of other preparations. All the starches were characterized by a very good resistance to heating. After cooling, they achieved a viscosity value equalling the peak viscosity value or higher. The pastes of starches investigated were non-Newtonian and shear thinning fluids, and they exhibited yield stress and thixotropy phenomena. Interactions between Clearam and C*Tex, as well as between Clearam and Pregeflo were found. Those interactions manifested themselves in the fact that a structure of a higher shear resistance was formed. The reconstruction degree of all the starch pastes investigated ranged from 70.1 %, as for the Pregeflo preparation, to 96.2 %, as for the C*Tex starch.

Key words: waxy maize starch, chemically modified starch, physicochemical properties ☒

SPROSTOWANIE

Na skutek błędu popełnionego w redakcji, w sposób niezamierzony została zmieniona kolejność autorów artykułu opublikowanego w czasopiśmie *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2008, 4 (59), 103-110. Prawidłowa kolejność autorów artykułu pt. „Zastosowanie mikronizowanych preparatów wysokobłonnikowych w wyrobach ciastkarskich“ powinna być następująca: **Danuta Górecka, Jacek Aniola, Elżbieta Piotrowska, Katarzyna Walczak**.

Przepraszamy P.T. Autorów za zaistniałą sytuację.